Schweratom-induzierte photophysikalische Prozesse und Termschemata von mehrkernigen aromatischen Systemen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von Diplom-Chemiker
Erich Koch
aus Horb/Neckar

1975

Schweratom-induzierte photophysikalische Prozesse und Termschemata von mehrkernigen aromatischen Systemen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von Diplom-Chemiker
Erich Koch
aus Horb/Neckar

1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. G. Bergmann

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1975

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr unter der Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Dreeskamp in der Zeit vom Mai 1972 bis November 1974.

Herrn Prof. Dr. H. Dreeskamp danke ich für die Überlassung des Themas und für die Förderung der Arbeit durch viele wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Dem Direktor des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Übernahme des Hauptreferates.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. M. Zander (in Fa. RÜTGERS-WERKE AG, Castrop-Rauxel) für die Unterstützung dieser Arbeit, das Interesse am Fortgang und seine ständige Diskussionsbereitschaft während ihrer Durchführung.

Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums und dem Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr für die Bereitstellung von Geräten und finanzielle Hilfe.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546502_0003

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
II.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
	1. Desaktivierungsprozesse am angeregten Molekül	11
	2. Der Schweratomeffekt	18
	3. Fluoreszenzquantenausbeute und Spektrum	24
	4. Abklingzeit und Lebensdauer der Fluoreszenz	28
III.	LÖSCHPROZESSE	33
	1. Allgemeines	35
	2. Dynamische Löschung	36
	3. Statische Löschung	38
	4. Zwischenmolekularer Energieübergang	40
IV.	EXPERIMENTELLES	47
	1. Substanzen und Lösungsmittel	49
	2. Meßtechnik zur Ermittlung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz	60
	3. Methoden zur experimentellen Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern	63
	4. Apparatur zur Messung der Fluoreszenzabklingdauer	66
	5. Absorptions-Spektrometer	71
	6. Probenherstellung	72

Seite

V. ÄUSSERER SCHWERATOMEFFEKT 73

1. Messung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung 75

2. Fehlerbetrachtung 86

3. Diskussion der Meßergebnisse 88

3.1. Strahlungslose Übergänge 88

3.2. Korrelation zwischen Löschverhalten und Termschema aromatischer Systeme 90

3.3. Modell und Theorie 104

4. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen 115

5. Deuterierungseffekt 119

6. Heteroaromaten 121

7. Temperaturabhängigkeit der strahlungslosen Desaktivierung 126

8. Die Quenchofluorimetrie als analytische Methode 130

VI. EXCIMERENFLUORESZENZ IM ÄUSSEREN SCHWERATOMEFFEKT 135

1. Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz 137

2. Geschwindigkeitskonstanten der Excimerenlöschung 138

3. Diskussion 144

		Seite
VII.	INNERER SCHWERATOMEFFEKT	153
	1. Einfluß von Schweratom-Substituenten auf die Fluoreszenzausbeute	155
	2. Diskussion	159
	3. Abhängigkeit der Fluoreszenzquanten-ausbeute von der Anregungsenergie	167
VIII.	SCHWERATOM - INDUZIERTE INTERMOLEKULARE SINGLETT ⟶ TRIPLETT - ENERGIEÜBERTRAGUNG	175
	1. Allgemeines	177
	2. Zielsetzung	177
	3. Ergebnisse und Diskussion	179
	4. Mechanismus der Energieübertragung	182
	5. Experimentelles	184
IX.	ZUSAMMENFASSUNG	187
X.	LITERATURVERZEICHNIS	197
	Liste der verwendeten Symbole	217

I. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Bei der Absorption von ultraviolettem oder sichtbarem Licht durch Moleküle gehen diese in angeregte Elektronenzustände über. Ihr weiteres Verhalten ist durch die Eigenschaften dieser und zeitlich nachfolgend durchlaufener Elektronenzustände bedingt. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen sind dies Anregungszustände der π-Elektronensysteme.

Angeregte Elektronensysteme eines π-Elektronensystems gehen in einer angenäherten Beschreibung aus der Konfiguration des Grundzustandes S_o durch die Überführung eines Elektrons aus einem bindenden π-Orbital in ein lockerndes π*-Orbital höherer Energie über. Die in Abbildung 1 dargestellte Konfiguration entspricht dann den Elektronenzuständen niedrigster Energie.

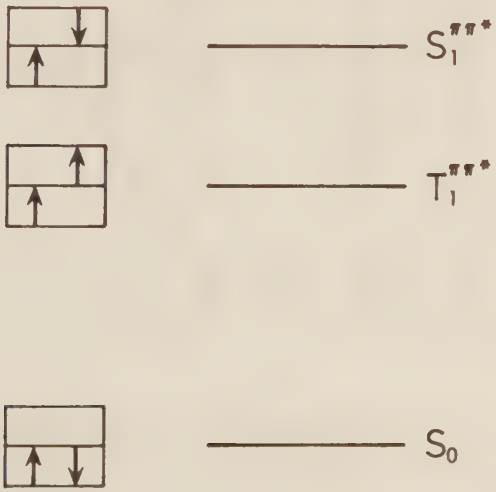


Abb. 1 Gesamtenergien der niedrigsten π- π*-Elektronenzustände unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung

Dies sind zwei verschiedene Zustände, da die Spins der beiden in verschiedenen Orbitalen befindlichen Elektronen entweder antiparallel oder parallel orientiert sein können. Die so resultierenden Singulett- und Triplettzustände S_1 und T_1 besitzen wegen der Elektronenwechselwirkung verschiedene Energien. Dabei gilt allgemein nach der HUND'schen Regel [1, 2a], daß der Triplett-Zustand eine geringere Energie als der Singulettzustand gleicher Konfiguration hat.

Das angeregte Molekül kann in den Grundzustand auf verschiedenen Wegen zurückkehren, die durch die Übergangshäufigkeiten k charakterisiert sind (siehe Abb. 2).

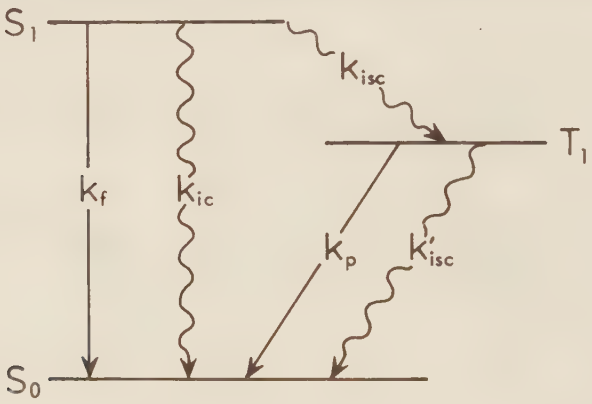


Abb. 2 JABLONSKI-Termschema [3, 4] mit Energieumwandlung und Definition der Übergangshäufigkeiten k

Vom niedrigsten, angeregten Singulett-Zustand S_1 aus kann das Molekül einerseits unmittelbar desaktiviert werden; dies er-

folgt entweder strahlungslos (k_{ic}) durch Temperaturausgleich mit der Umgebung (internal conversion) oder unter Lichtemission (k_f). Andererseits kann das elektronen-angeregte System durch einen Interkombinationsprozeß (k_{isc}) in den niedrigsten Triplettzustand T_1 übergehen (intersystem crossing) und von hier aus gleichfalls strahlungslos (k'_{isc}) oder unter Phosphoreszenzemission (k_p) in den Grundzustand S_o zurückkehren. Alle diese Prozesse der inneren Energieumwandlung sind monomolekulare Vorgänge; deren Geschwindigkeitskonstanten sind bei konstanten äußeren Bedingungen charakteristisch für jedes Molekül.

Falls keine bimolekularen Desaktivierungs- oder monomolekulare Zerfallsprozesse (z.B. Prädissoziation) auftreten, ist die mittlere Lebensdauer τ_F^o des Singlettzustandes S_1 gegeben durch

$$\tau_F^o = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \qquad (1)$$

Für den $\pi - \pi^*$-Anregungszustand der hier untersuchten aromatischen Systeme mit starrem und ebenem Atomgerüst ohne schwere Atome liegt die Lebensdauer in der Größenordnung von 10^{-8} sec.

Eine zusätzliche, strahlungslose Desaktivierung eines angeregten Moleküls kann durch äußere Einflüsse erzielt werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als Löschung. Sie kann zu einer Verkürzung der mittleren Lebensdauer des niedrigsten Singlett-Anregungszustandes S_1 (siehe Gleichung (1)) und einer Vermin-

derung der Fluoreszenzintensität führen. Diese Erscheinung findet sich bei sämtlichen fluoreszierenden Stoffen unter der Wirkung zahlreicher Fremdstoffe, sogenannter Löschstoffe [5a].

Für die Löschung des Singlettzustandes S_1 in fluider Phase sind im wesentlichen die folgenden Möglichkeiten zu betrachten:

1) die Erhöhung des intramolekularen, strahlungslosen Prozesses k_{isc} (intersystem crossing),

2) der Elektronenübergang zwischen dem angeregten und dem löschenden Molekül

und

3) der intermolekulare, strahlungslose Energieübergang vom Singlett-S_1-Molekül zum Löschmolekül.

Der 1. Mechanismus ist die Folge einer Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung im angeregten Molekül durch die Wechselwirkung mit einem Löscher hoher Kernladungszahl oder mit einem permanenten magnetischen Moment [5b - 10].

Mechanismus (2) wird dann von Bedeutung werden, wenn einer der Reaktionspartner ein niedriges Ionisierungspotential und der andere eine hohe Elektronenaffinität besitzt.

Der strahlungslose Energietransfer (Mech. 3) kann über Coulomb- oder Austauschwechselwirkung zu einer Löschung der angeregten Moleküle führen.

In der vorliegenden Arbeit soll die Beeinflussung des fluores-

zierenden Singlettzustandes S_1 von polycyclischen aromatischen π-Elektronensystemen durch eine Komponente des Lösungsmittels mit einem Element hoher Kernladungszahl ("äußerer Schweratom-Effekt") untersucht werden. Bekannt ist bisher, daß der Schweratomeffekt eine Mischung von Singlett- und Triplett-Zuständen bewirkt und infolgedessen das Multiplizitätsverbot teilweise aufgehoben wird [2b, 6, 11, 12]. Dieser Prozeß verringert die Fluoreszenzintensität zugunsten der Triplettbevölkerung. Der hierbei besetzte Triplett-Zustand T_1 konnte von MEDINGER und WILKINSON [13] blitzlichtspektroskopisch durch Triplett-Triplett-Absorption nachgewiesen werden. Dabei wurde gefunden, daß der S_1-Zustand in dem Maße entleert wie der T_1-Zustand besetzt wird. Aus dieser Beobachtung wird allgemein abgeleitet, daß die Fluoreszenzlöschung von π-Elektronensystemen im äußeren Schweratomeffekt ein generelles Phänomen ist.

Überraschenderweise wurde nun kürzlich von ZANDER [14] beobachtet, daß es zumindest einige mehrkernige aromatische und heteroaromatische Systeme gibt, deren Fluoreszenz selbst bei sehr hohen Löscher-Konzentrationen (Jodalkane $\geq$ 10 Mol/l) nur unwesentlich gelöscht wird im Gegensatz zu den bisher untersuchten Systemen, deren Fluoreszenzintensität bereits durch sehr geringe Konzentrationen an Jodalkanen ($\sim 10^{-2}$ Mol/l) deutlich vermindert wird.

Somit ist für die Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratom-Effekt nicht nur die Anwesenheit eines Atoms mit hoher Kernladungszahl im Lösungsmittel erforderlich, sondern es müssen noch andere Größen für die Löschung der Fluoreszenz von entscheidender Bedeutung sein.

Deshalb ist es Ziel der vorliegenden Arbeit, über experimentell gewonnenen Daten ein allgemein gültiges Modell zu entwickeln, welches das stark unterschiedliche Löschverhalten von fluoreszenzfähigen, mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen durch Schweratome des Lösungsmittels qualitativ und quantitativ beschreibt. Es wird sich ergeben, daß ein Zusammenhang zwischen dem Termschema und dem Fluoreszenzlöschverhalten aromatischer π-Elektronensysteme besteht.

Eine andere Methode, die Fluoreszenz zu löschen, besteht darin, ein Atom hoher Ordnungszahl (z.B. Brom) als Substituent in einen aromatischen Kohlenwasserstoff einzuführen [2c]. Die Löschung der Fluoreszenz wird auch in diesem Fall auf eine Erhöhung der Interkombinationshäufigkeit zwischen dem fluoreszenzfähigen Singlettzustand S_1 und den Triplett-Zuständen durch die Erscheinung der Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt [2b, 11, 12]. Daher nimmt die mit der Interkombination konkurrierende Fluoreszenzquantenausbeute gegenüber dem unsubstituierten Kohlenwasserstoff deutlich ab ("innerer Schweratomeffekt") [7, 2c].

Es wird weiterhin in dieser Arbeit untersucht, ob für das Auftreten eines inneren Schweratomeffektes nur die Einführung eines schweren Atoms als Substituent in ein Molekül erforderlich ist, so wie es allgemein in der Literatur beschrieben wird [2c], oder ob eventuell weitere Größen von wesentlicher Bedeutung sind.

II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1. Desaktivierungsprozesse am angeregten Molekül

Zur Beschreibung des Gesamtzustandes eines Moleküls sind die BORN-OPPENHEIMER(BO)-Funktionen [15] besonders geeignet. Die inneren Koordinaten des Moleküls zerfallen in der BO-Näherung in drei voneinander unabhängige Sätze der Elektronenbewegung, der Schwingung und der Rotation. Da bei Molekülen in fluider Phase die Rotationsübergänge infolge von Stößen mit Lösungsmittelmolekülen in der Regel nicht aufgelöst werden [16a], soll deshalb in der vorliegenden Arbeit die Rotation unberücksichtigt bleiben. Dann kann man in der BO-Näherung die Gesamtfunktion des vibronischen Zustands als Produkt der Elektronen- und Schwingungsfunktionen

$$\psi = \theta(r, q) \cdot \chi(q) \qquad (2)$$

darstellen, wobei r die Elektronen- und q die Schwingungskoordinaten bezeichnet.

Die Gesamtenergie des Moleküls ergibt sich als Summe der Einzelenergien. Daraus resultiert ein Termschema wie in Abbildung 3, in dem Elektronen- mit Schwingungszuständen v_0, v_1, v_2, ... kombiniert sind.

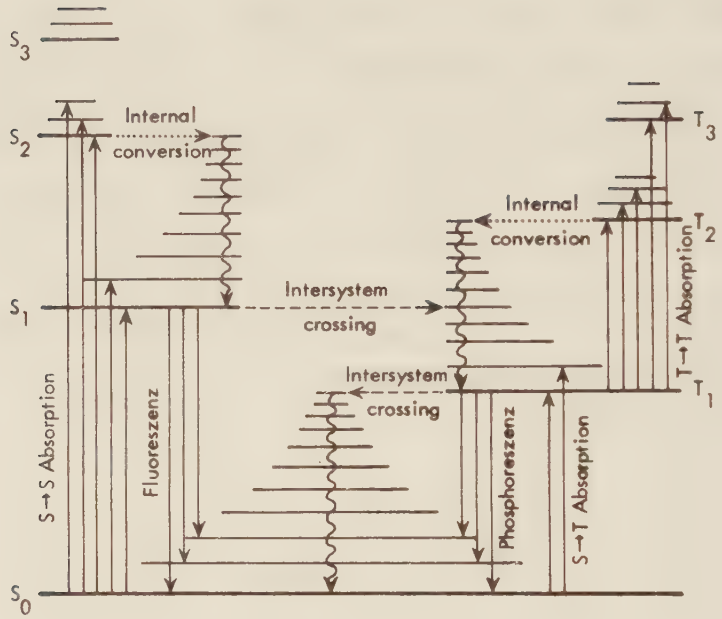


Abb. 3 Termschema eines Moleküls

⟶ optische, ⇝ strahlungslose Übergänge

Betrachtet man ein einzelnes Molekül in einer Umgebung fester oder flüssiger Phase, so kann man eine Reihe qualitativer Aussagen über die auf die Anregung zeitlich folgenden Vorgänge machen [17]:

a) Durch Absorption eines Lichtquants wird das Molekül aus dem Singlett-Grundzustand S_o innerhalb von 10^{-15} - 10^{-16} sec [2a] in irgendeinen Schwingungsterm des Zustandes S_m gebracht. Absorptionsprozesse zu den Triplettzuständen haben als Interkombinationsübergänge so geringe Intensität [18a], daß sie in dieser Arbeit unberücksichtigt bleiben können. Es sei noch vorausgesetzt, daß das Molekül weder zerfällt noch sonstige photochemische Reaktionen erfährt. Prozesse, die diese Annahme nur schlecht erfüllen, werden gesondert in der vorliegenden Arbeit behandelt und sind vorerst von der Betrachtung ausgeschlossen.

   - Eine gewisse Wechselwirkung zwischen den Kernschwingungstermen bewirkt, daß das Molekül innerhalb sehr kurzer Zeit ($\sim 10^{-13}$ sec) in tiefere Anregungszustände übergeht. Die überschüssige Elektronenanregungsenergie wird dabei von der Umgebung in Form von Wärme aufgenommen. -

b) Strahlungslose Übergänge zwischen Termen derselben Multiplizität (internal conversions) sind bevorzugt vor solchen, die einen Multiplizitätenwechsel (intersystem crossings) erfordern [19]. Nach Abschluß der ersten Phase der strahlungslosen Prozesse befindet sich das Molekül in der Regel im Zustand S_1, und zwar im allgemeinen in dessen thermischer Gleichgewichtsbesetzung der Schwingungszustände.

c) Das Molekül kann nun unter Emission eines Fluoreszenzlichtquantes von der Größe $h\nu_f$, welche der Energiedifferenz $\Delta E(S_{1,o} - S_{o,v})$ entspricht, in einen Kernschwingungsterm v des Grundzustandes S_o übergehen. Die Häufigkeit dieses Prozesses liegt bei den aromatischen Systemen zwischen 10^{-7} und 10^{-9} sec^{-1}. Ein direkter strahlungsloser Übergang zwischen S_1 und S_o ist in den meisten Fällen sehr unwahrscheinlich wegen der im allgemeinen großen Energiedifferenz $\Delta E(S_1 - S_o)$, weil die strahlungslose Umwandlung in den Grundzustand S_o nur über gleichzeitige Anregung sehr vieler Schwingungsquanten erfolgt und deshalb nur langsam erfolgen kann [20, 21, 22].

d) Bei vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist der optische Übergang $S_1 \longrightarrow S_o$ aus Symmetriegründen nur schwach erlaubt, so daß der strahlungslose Prozeß $S_1 \rightsquigarrow T_1$ an Bedeutung gewinnt, obwohl ein solcher Interkombinationsübergang, der unter Spinumkehr verläuft, als strahlungsloser Prozeß "verboten" ist. Dies bedeutet aber nur, daß die Interkombination unter ähnlichen Bedingungen wesentlich langsamer verläuft als eine Umwandlung zwischen Elektronenzuständen gleicher Multiplizität. Üblicherweise wird für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe angenommen, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit um einen Faktor der Größenordnung 10^{-6} geringer ist [2d]. Daher finden solche strahlungslosen Übergänge von höheren Singlett-Zuständen aus kaum statt, weil sie mit der raschen Umwandlung in den niedrigsten Singlett-Anregungszustand S_1 nicht konkurrenzfähig sind. Der Prozeß $S_1 \rightsquigarrow T_1$ kann aber auch deshalb erfolgreich mit

dem Emissionsübergang $S_1 \longrightarrow S_o$ konkurrieren, da er mit einer wesentlich geringeren Umwandlung von Elektronen- in Kernschwingungsenergie verbunden ist. Der niedrigste Singlett-Anregungszustand wird deshalb im wesentlichen sowohl durch den Strahlungsübergang $S_1 \longrightarrow S_o$ als auch durch den strahlungslosen Übergang $S_1 \rightsquigarrow T_1$ desaktiviert [23].

e) Mit der Phosphoreszenz konkurriert jedoch der entsprechende strahlungslose Übergang $T_1 \rightsquigarrow S_o$. Wegen der geringen Häufigkeit der Phosphoreszenzemission und der auch kleineren Energiedifferenz ΔE $(T_1 - S_o)$ besitzt er eine weit höhere Wahrscheinlichkeit als der strahlungslose Übergang $S_1 \rightsquigarrow S_o$.

Strahlungslose Übergänge spielen somit eine entscheidende Rolle innerhalb der auf eine optische Anregung folgenden Vorgänge. Sie sind dafür verantwortlich, daß Lumineszenzemissionen in der Regel von den tiefsten angeregten Zuständen aus stattfinden [19] und daß ein Teil der Anregungsenergie, häufig sogar der größere Teil, als thermische Energie in die Umgebung dissipiert wird.

Anhand des JABLONSKI-Diagrammes (Abb. 3).wurden die möglichen Wege der Energieverteilung nach der Absorption eines Lichtquantes $h\nu_a$ durch ein Molekül A beschrieben. Hier sind die wichtigsten Prozesse in Form von Reaktionsgleichungen zusammen mit den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufgeführt. Photochemische Reaktionen können vorerst ausgeschlossen werden, da nur die photophysikalischen Prozesse betrachtet werden.

	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	
1	$^1A + h\nu_a \longrightarrow {}^1A^*$	k_a	Absorption
2	$^1A^* \longrightarrow {}^1A + h\nu_f$	k_f	Fluoreszenz
3	$^1A^* \longrightarrow {}^1A$	k_{ic}	innere Umwandlung $S_1 \rightsquigarrow S_o$
4	$^1A^* \longrightarrow {}^3A^{**} \longrightarrow {}^3A^*$	k_{isc}	Interkombination
5	$^1A^* + Q \longrightarrow {}^1A + Q$	k_q	Fluoreszenzlöschg.
6	$^3A^* \longrightarrow {}^1A + h\nu_p$	k_p	Phosphoreszenz
7	$^3A^* \longrightarrow {}^1A^* \longrightarrow {}^1A + h\nu_f$	k^T_{isc}	E-Typ verzögerte Fluoreszenz
8	$^3A^* \longrightarrow {}^1A$	k'_{isc}	Interkombination $T_1 \rightsquigarrow S_o$
9	$^3A^* + h\nu_t \longrightarrow {}^3A^{**}$	k_t	$T_1 \longrightarrow T_n$-Absorpt.
10	$^3A^* + Q \longrightarrow {}^1A + Q$	k_{tq}	Triplett-Löschung
11	$A^* + A \longrightarrow (A\,A)^*$	n_r	Excimerenbildung
12	$(A\,A)^* \longrightarrow (A + A) + h\nu_{exc}$	n_f	Excimerenfluoreszenz
13	$(A\,A)^* \longrightarrow (A + A)$	n_{ic}	innere Umwandlung des Excimeren
14	$(A\,A)^* + Q \longrightarrow (A + A) + Q$	n_q, k_q	Excimerenlöschung

Zur vollständigen Beschreibung dieses Reaktionssystems benötigt man die Angabe der Konzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die zwar größtenteils nicht direkt meßbar, aber doch aus Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen ableitbar sind.

Sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz gestatten prinzipiell je 4 charakteristische Größen zu bestimmen, nämlich:

Quantenausbeute	ϕ
Spektrum	$F(\tilde{\nu})$
Lebensdauer	τ
Polarisation der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Molekülachse	

2. Der Schweratomeffekt

Bei strenger Gültigkeit des Interkombinationsverbotes dürften keinerlei Übergänge zwischen Singlett- und Triplett-Zuständen stattfinden. Daß dennoch eine Besetzung von Triplett-Zuständen beobachtet wird, beruht auf Störungen des Interkombinationsverbotes.

Die Wirkung solcher Störungen läßt sich am einfachsten dadurch beschreiben, daß die reinen Elektronenzustände durch Korrekturglieder ergänzt werden, welche ihrerseits im allgemeinen nach Zuständen anderer Multiplizitäten entwickelt werden können [24]. Für die realen Singlett- und Triplett-Terme eines Moleküls genügen in der Regel Ausdrücke der Art

$$S_m = S_m^o + \sum_n c_{mn} \, T_n^o \qquad (3)$$

$$T_n = T_n^o + \sum_m c_{nm} \, S_m^o \qquad (4)$$

T_n^o und S_m^o sind die hypothetischen, reinen Triplett- und Singlett-Terme, c_{mn} und c_{nm} die Entwicklungskoeffizienten, die den Grad der gegenseitigen Mischung angeben. Die Entwicklungskoeffizienten der gestörten Singlett- und Triplett-Terme sind Ausdrücke vom Typ [25]:

$$c_{mn} = \frac{\langle T_n^o \mid \mathcal{H}_{SO} \mid S_m^o \rangle}{E_{S_m^o} - E_{T_n^o}} \qquad (5) \qquad c_{nm} = \frac{\langle S_m^o \mid \mathcal{H}_{SO} \mid T_n^o \rangle}{E_{T_n^o} - E_{S_m^o}} \qquad (6)$$

Die Störungen, die dafür sorgen, daß $c_{mn} \neq 0$ und $c_{nm} \neq 0$ sind, rühren von der Wechselwirkung her, die die mit den Eigendrehimpulsen und Bahnmomenten verbundenen magnetischen Momente der Elektronen des Moleküls aufeinander ausüben.

$\mathcal{H}_{SO}$ ist der Störoperator der Spin-Bahnwechselwirkung, $E_{S_m^o}$ und $E_{T_n^o}$ die Energien der ungestörten Terme. Die Summation über n bzw. m erstreckt sich auf alle Triplett- resp. Singlett-Terme.

Der die Mischung bewirkende Spin-Bahn-Operator $\mathcal{H}_{SO}$ besteht aus mehreren (relativistischen) Anteilen, von denen aber in Näherungsrechnungen nur einer berücksichtigt wird [2b]. Für ein System von i Elektronen und j Kernen ist in kartesischen Koordinaten

$$\mathcal{H}_{SO} \approx \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum^{i} \left[\sum_{k=1}^{j} \frac{Z_k}{r_k^3} (l_{xk} \cdot s_x + l_{yk} \cdot s_y + l_{zk} \cdot s_z) \right] \qquad (7)$$

Z_k : Ordnungszahl des Kerns k

r_k : Abstand des betrachteten Elektrons vom Kern k

l_{xk} : x-Komponente des Bahndrehimpulsoperators eines Elektrons bezüglich Kern k

s_x : x-Komponente des Spinoperators eines Elektrons; usw. Die Summierung innerhalb der Klammer erstreckt sich über die Kerne, die vor der Klammer über die Elektronen

Der Faktor Z/r^3 wird in der Nähe schwerer Kerne besonders groß. So erklärt sich die Intensivierung der Singlett-Triplett-Übergänge durch substituierte oder im Lösungsmittel benachbarte

schwere Atome als Folge der stärkeren Mischung von S- und T-Zuständen gemäß den Gleichungen (5) und (6) ("Schweratomeffekt") [26].

Die Größe der Spin-Bahn-Kopplung in einem Atom nimmt mit wachsender Ordnungszahl zu [27]. Die Abbildung 4 zeigt ein doppelt-logarithmisches Diagramm der relativen Intensitäten der $^1S_o \longrightarrow {}^1P_1$- und $^1S_o \longrightarrow {}^3P_1$-Übergänge einiger Atome als Funktion der Ordnungszahl.

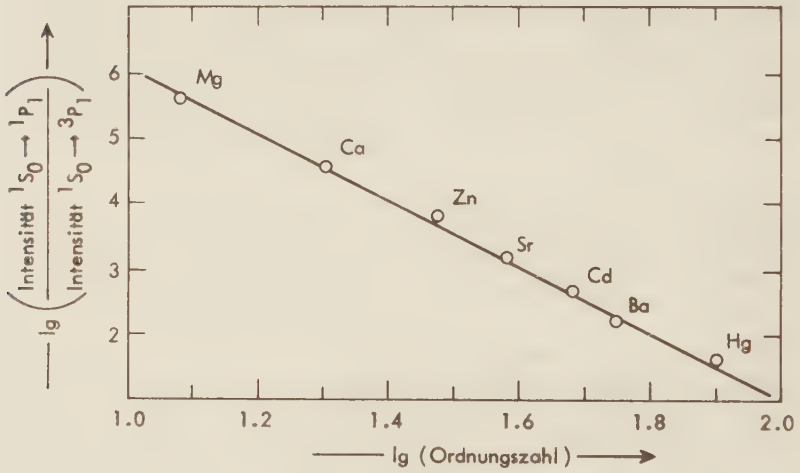


Abb. 4 Demonstration des Schweratomeffektes.
Aufgetragen wurde der Quotient der Intensitäten der $^1S_o \longrightarrow {}^1P_1$- und $^1S_o \longrightarrow {}^3P_1$-Übergänge gegen die Ordnungszahl im doppelt-logarithmischen Maßstab (nach HOCHSTRASSER [27])

In aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche nur leichte Atome niedriger Ordnungszahl enthalten, ist die Spin-Bahn-Kopplung klein. Diese Spin-Bahn-Kopplung wird einflußreicher, wenn ein Atom hoher Ordnungszahl in ein Molekül als Substituent eingeführt wird; die Spin-Quantelung bricht in diesen Fällen zusammen [28a]. Damit werden Singlett-Triplett-Übergänge - sowohl strahlungslose wie Strahlungsübergänge - wahrscheinlicher. Dies kann zu einer Verkürzung der mittleren Lebensdauer des niedrigsten Singlett-Anregungszustandes S_1 und einer Verminderung der Fluoreszenzintensität führen. Dieses Phänomen, welches zuerst von McCLURE [7] untersucht wurde, ist als "innerer Schweratom-Effekt" bekannt.

Eine andere Methode, die Häufigkeit des strahlungslosen Prozesses $S_1 \rightsquigarrow T_1$ zu erhöhen ohne das aromatische Kohlenwasserstoff-Molekül zu verändern, besteht darin, ein Schweratom-Lösungsmittel, wie etwa Jodpropan, zu verwenden, welches die Spin-Quantelung genauso wirksam aufhebt wie ein Halogen-Substituent im aromatischen Molekül. Dieses Phänomen, welches zuerst KASHA [6] erkannt hat, ist als "äußerer Schweratom-Effekt" bekannt.

Innerer und äußerer Schweratom-Effekt sind in der Abbildung 5 dargestellt, unter Benutzung der experimentellen Daten von ERMOLAEV und SVITASHEV [29] sowie von McGLYNN und Mitarbeiter [30]. Auch hier erkennt man die eindeutige Abhängigkeit der Desaktivierungshäufigkeiten von der Ordnungszahl des Halogensubstituenten.

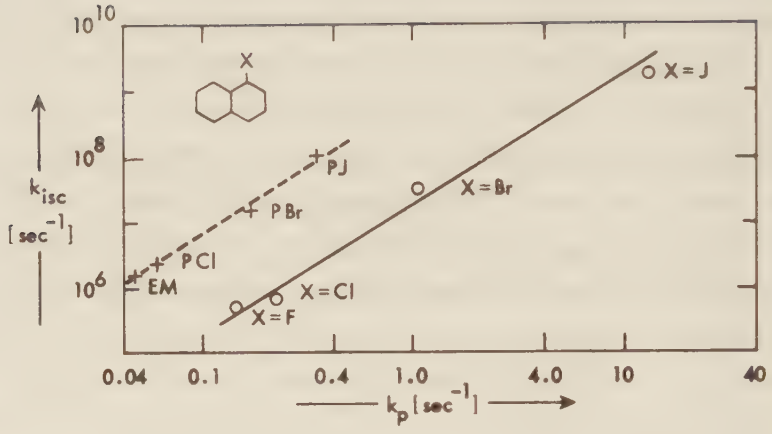


Abb. 5 Darstellung des Schweratomeffektes.
Aufgetragen ist die Geschwindigkeitskonstante k_{isc} für den Interkombinationsübergang $S_1 \rightsquigarrow T_1$ gegen die Häufigkeit k_p der Phosphoreszenzemission in einem doppelt-logarithmischen Diagramm. Die ausgezogene Linie symbolisiert den inneren Schweratomeffekt an 1-substituierten Naphthalin-Derivaten, die gestrichelte Linie den äußeren Schweratomeffekt am Naphthalin. Zur Demonstration des äußeren Schweratomeffektes wurden die Lösungsmittel Äthanol/Methanol (EM), Chlorpropan (PCl), Brompropan (PBr) und Jodpropan (PJ) verwendet.

Die Spin-Bahn-Kopplung kann man anhand des klassischen Modells qualitativ verstehen: ein sich um einen Kern bewegendes Elektron erzeugt ein Magnetfeld; dieses Feld wechselwirkt mit dem magnetischen Moment des Elektronenspins.

Im äußeren Schweratom-Effekt wird die Spin-Bahn-Störung durch eine Komponente des Lösungsmittels mit einem Element hoher Kern-

ladungszahl erzeugt. Bei Zusammenstößen dieser Komponente mit dem aromatischen π-Elektronensystem wird die Spin-Bahn-Störung durch eine kurzzeitige Überlappung der Elektronenhüllen auf das π-System übertragen [6]; dann wird die Häufigkeit des Interkombinationsprozesses durch die Größe der Spin-Bahn-Kopplung bestimmt.

3. Fluoreszenzquantenausbeute und Spektrum

Die Quantenausbeute ϕ_F der Fluoreszenz ist definiert als das Verhältnis der Zahl der emittierten Lichtquanten zur Zahl der absorbierten Quanten:

$$\phi_F = \frac{\text{Zahl der emittierten Quanten}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}} \qquad (8)$$

Für kontinuierliche Fluoreszenzerregung bedeutet dies:

$$\phi_F = \frac{\text{Intensität der Fluoreszenz}}{\text{Intensität des absorbierten Lichtes}} \qquad (9)$$

Die Definition nach Gleichung (9) übertragen auf die Reaktionen 1 - 5 (Kap. II.1) ergibt somit für die Quantenausbeute:

$$\phi_F = \frac{k_f \cdot [{}^1A^*]}{k_a \cdot i \cdot [{}^1A]} \qquad (10)$$

i = Intensität des eingestrahlten Lichtes

Die zeitliche Abhängigkeit der Konzentration von angeregten Molekülen $^1A^*$ ergibt sich ebenfalls aus den obigen Reaktionsgleichungen:

$$\frac{d\,[{}^1A^*]}{dt} = k_a \cdot i \cdot [{}^1A] - (k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_q \cdot [Q]) \cdot [{}^1A^*] \qquad (11)$$

Bei kontinuierlicher Lichteinstrahlung bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, bei dem die Zahl der gebildeten Moleküle $^1A^*$ gleich der Zahl der zerfallenden in der Zeiteinheit ist, und es gilt $d\,[^1A^*]/dt = 0$. Unter dieser Bedingung läßt sich aus den Gleichungen (10) und (11) die folgende Beziehung für die Quantenausbeute ableiten:

$$\phi_F = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_q\,[Q]} \qquad (12)$$

Gleichung (12) bedeutet, daß die Quantenausbeute ϕ_F der Fluoreszenz höchstens den Wert 1 annehmen kann. Infolge von desaktivierenden Konkurrenzreaktionen innerhalb eines Moleküls (Reaktion 3 und 4) und von Löschreaktionen mit Fremdmolekülen (Reaktion 5) ist die Fluoreszenzquantenausbeute meist kleiner als 1.

Bei Abwesenheit einer Löschsubstanz Q erhöht sich die Quantenausbeute auf

$$\phi_F^0 = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \qquad (13)$$

Das Fluoreszenzspektrum wird beschrieben durch $F(\tilde{\nu})$, die relative Fluoreszenzintensität oder entsprechend die Zahl der Quanten im Wellenzahlintervall $d\tilde{\nu}$ bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. $F(\tilde{\nu})$ ist durch folgende Relation mit der absoluten Größe ϕ_F verknüpft:

$$\phi_F = \int_0^\infty F\ (\tilde{\nu})\ d\tilde{\nu} \qquad (14)$$

Eine Beziehung zwischen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren ist zuerst von NICHOLS und MERRIT [31] erkannt worden, indem sie auf eine angenäherte Spiegelsymmetrie zwischen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren hingewiesen haben, wofür in der Abbildung 6 ein Beispiel angegeben ist.

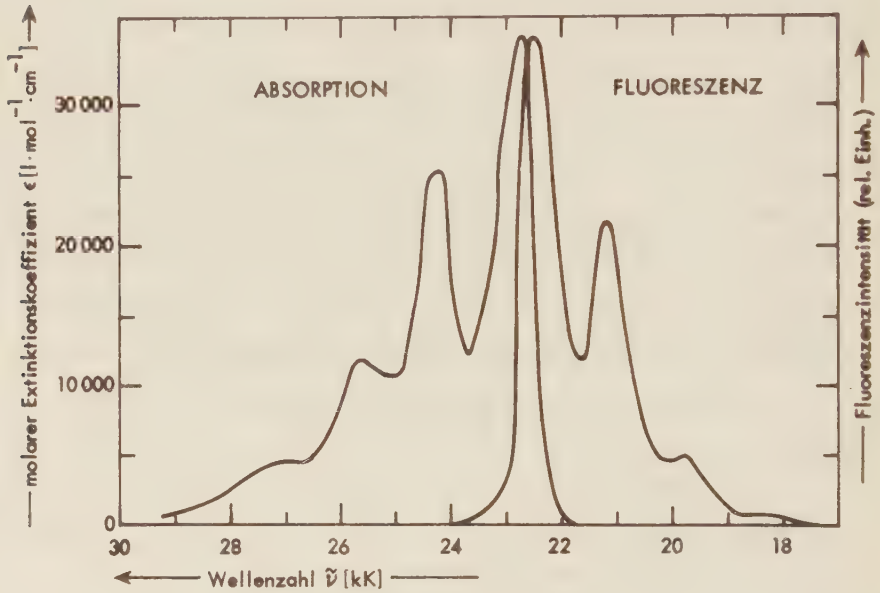


Abb. 6 Demonstration der Symmetrie-Regel zwischen Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum am Beispiel Perylen

Nach einer quantitativen Ableitung von FÖRSTER [5c] besteht unter der Voraussetzung gleicher Kernschwingungseigenfrequenzen in beiden Elektronenzuständen eine Symmetriebeziehung zwischen dem Quantenspektrum $F_Q(\nu)$ und dem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\nu)$ in folgender Art:

$$\frac{F_Q(\nu_f)}{\nu_f^3} = \frac{8\pi \cdot n^2 \cdot \ln 10 \cdot \tau}{N \cdot c^2} \cdot \frac{\varepsilon(\nu_a)}{\nu_a} \qquad (15)$$

oder

$$\frac{F_Q(\nu_f)}{\nu_f^3} = \text{const} \cdot \frac{\varepsilon(\nu_a)}{\nu_a} \qquad (16)$$

Das Wesentliche der Gleichung (15) ist, daß sie nicht nur die in Gleichung (16) ausgedrückte Proportionalität zwischen dem Quantenspektrum $F_Q(\nu)$ und dem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\nu)$ enthält, sondern darüber hinaus eine quantitative Beziehung zwischen Absorptionsspektrum, Fluoreszenzspektrum und der mittleren natürlichen Fluoreszenzabklingdauer τ herstellt.

4. Abklingzeit und Lebensdauer der Fluoreszenz

Als Maß für die Verzögerung der Fluoreszenz gegenüber ihrer Erregung betrachtet man ihre mittlere Abklingzeit. Wenn eine Erregung mit bisher konstanter Intensität zur Zeit t = O plötzlich aussetzt, so klingt die Fluoreszenzintensität nach einer gewissen Zeitfunktion F(t) gegen den Wert O ab. Als mittlere Abklingzeit τ_F definiert man den mit dieser Funktion gebildeten Mittelwert der verstrichenen Zeit:

$$\tau_F = \frac{\int_0^\infty F(t) \cdot t \cdot dt}{\int_0^\infty F(t) \cdot dt} \qquad (17)$$

τ_F kann auch als mittlere Lebensdauer eines durch die Anregung im Körper entstandenen fluoreszierenden Zustandes aufgefaßt werden. Die Definition durch Gleichung (17) gilt für ein beliebiges Abklinggesetz. Deshalb sei zur Vereinfachung zunächst angenommen, die Anregung erfolge in Form eines δ-Impulses und die Konzentration angeregter Moleküle zur Zeit t = O sei $[^1A^*]_o$; die einzige Möglichkeit der Energiedissipation sei die Emission von Fluoreszenzlicht (Reaktion 2 in Kap. II. 1). In diesem Fall klingt die Konzentration von $^1A^*$ nach einer Reaktion 1. Ordnung ab, und für die Konzentration zur Zeit t erhält man:

$$[^1A]_t = [^1A^*]_o \cdot e^{-k_f \cdot t} \qquad (18)$$

Die Fluoreszenzintensität F(t) ist proportional der angeregten Moleküle, die in der Zeiteinheit emittieren:

$$F(t) = -\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = k_f \cdot [{}^1A^*]_o \cdot e^{-k_f \cdot t} = F_o \cdot e^{-k_f \cdot t} \qquad (19)$$

Die Fluoreszenzintensität F(t) klingt somit exponentiell ab, und die natürliche Fluoreszenzlebensdauer ist definiert:

$$\tau = \frac{1}{k_f} \qquad (20)$$

τ ist dann diejenige Zeit, in der die Intensität nach aussetzender Erregung auf $\frac{1}{e}$ der anfangs vorhandenen abgeklungen ist.

Im Normalfall wird ein angeregtes Molekül seine Energie nicht nur durch Fluoreszenz, sondern auch durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse (Reaktionen 3 und 4) verlieren, und die Übergangshäufigkeit k_f ist durch die Summe aller Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu ersetzen; für die Fluoreszenzabklingdauer gilt dann

$$\tau_F^o = \frac{1}{k_f + k_d} \qquad (21),$$

wobei $k_d = k_{ic} + k_{isc}$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

für die Gesamtheit der intramolekularen strahlungslosen Desaktivierungsprozesse bedeutet.

Berücksichtigt man neben intramolekularen Desaktivierungen auch Löschprozesse, und ist die Löscherkonzentration $[Q]$ sehr groß gegenüber der Konzentration an angeregten Molekülen $[{}^1A^*]$, so ergibt sich die Fluoreszenzabklingdauer in Gegenwart von Löschmolekülen zu

$$\tau_F = \frac{1}{k_f + k_d + k_1 \cdot [Q]} \qquad (22)$$

Setzt man die Gleichungen (20) und (21) in die Gleichung (13) ein, so ergibt sich ein wichtiger Zusammenhang zwischen den meßbaren Größen ϕ_f° und τ_f° und der theoretisch interessanten natürlichen Fluoreszenzlebensdauer τ:

$$\phi_F^\circ = \frac{\tau_F^\circ}{\tau} \qquad (23)$$

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist also gleich dem Quotienten aus der wahren und der natürlichen Abklingdauer.

Die Größe der natürlichen Abklingdauer der Fluoreszenz τ ist durch die Oszillatorenstärke f bestimmt, welche ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs bei optischer Anregung darstellt. Die Oszillatorenstärke errechnet sich ihrerseits durch das Integral des Extinktionskoeffizienten

$\varepsilon(\tilde{\nu})$ über den gesamten Wellenzahlbereich der langwelligsten Absorptionsbande [16b]:

$$f = \frac{2303 \cdot m \cdot c^2}{\pi \cdot e^2 \cdot N \cdot n} \cdot \int \varepsilon(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu} \qquad (24)$$

Eine umfassende Beziehung zwischen der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer und der Oszillatorenstärke wurde von STRICKLER und BERG [32] geliefert, und in modifizierter Form von BIRKS und DYSON [33]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2 \cdot c \langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1}}{\phi_F^o} \cdot \int \varepsilon(\tilde{\nu})\, d \ln \tilde{\nu} \qquad (25),$$

hierin ist

$$\langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int F(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu}}{\int \frac{F(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^3}\, d\tilde{\nu}} \qquad (26)$$

das Reziproke des Mittelwertes von $\left(\frac{1}{\tilde{\nu}_f}\right)^3$ gemittelt über die ganze Fluoreszenzbande.

In Abbildung 7 sind für viele aromatische und heteroaromatische Systeme die Oszillatorenstärke f (aus Absorptionsspektrum) gegen die natürliche Fluoreszenzlebensdauer τ (aus Abklingzeit und Quantenausbeute bestimmt) aufgetragen. Die Werte der

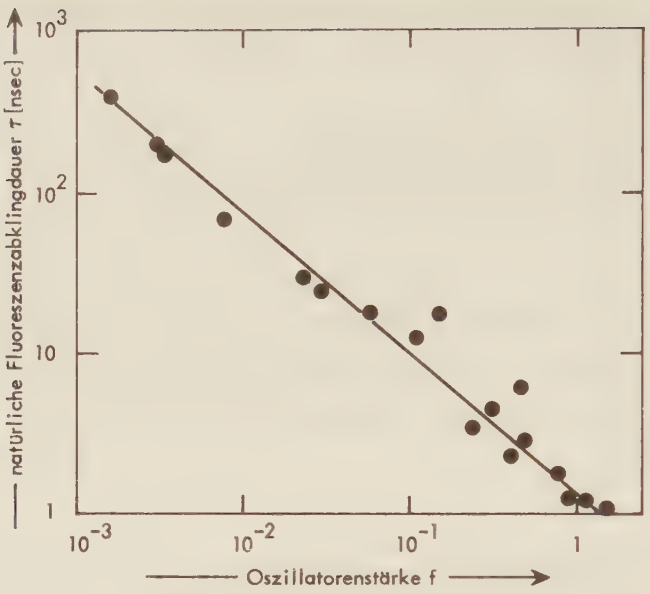


Abb. 7 Korrelation zwischen der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer τ und der Oszillatorenstärke f aromatischer und heteroaromatischer Systeme (nach BERLMAN [34])

Oszillationsstärke wurden aus Gleichung (24) erhalten, die der natürlichen Lebensdauer aus Gleichung (23).

III. LÖSCHPROZESSE

1. Allgemeines

Als Löschung der Fluoreszenz bezeichnet man die Verringerung der Anregungsenergie eines Moleküls unter dem Einfluß eines Fremdstoffes. Die Löschung ist vom inneren Filtereffekt zu unterscheiden, bei welchem entweder die Intensität des Anregungslichtes durch den Fremdstoff geschwächt oder die Verminderung der Fluoreszenzausbeute durch Reabsorption der Fluoreszenz durch das Fremdmolekül verursacht wird. Da der Löschstoff keine chemischen Veränderungen der hier untersuchten fluoreszierenden Systeme hervorruft, bleiben deren spezifische Eigenschaften, insbesondere das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum, unverändert, so daß die Löschung allein auf einer Änderung der Fluoreszenzausbeute infolge der Anwesenheit des Fremdstoffes beruht.

Man kann verschiedene Typen von Löschungen unterscheiden:

1) die dynamische Löschung
2) die statische Löschung
3) Löschung durch zwischenmolekularen Übergang der Anregungsenergie.

2. Dynamische Löschung

Die Theorie der dynamischen Löschung betrachtet den Elementarprozeß der Fluoreszenzlöschung als eine bimolekulare Reaktion zwischen dem angeregten und dem löschenden Molekül. Löschung tritt dann ein, wenn die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_q des Löschprozesses

$$A^* + Q \xrightarrow{k_q} A + Q \qquad (27)$$

mit den Häufigkeiten der Lichtemission und der innermolekularen strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Moleküls A^* konkurrieren kann. Die Löschung ist der Geschwindigkeitskonstanten k_q und der Löscherkonzentration $[Q]$ proportional. Aus den Gleichungen (13) und (21) ergibt sich für die Fluoreszenzquantenausbeute und die Lebensdauer ohne Löschung

$$\phi_F^\circ = k_f \cdot \tau_F^\circ \qquad (28),$$

mit vorhandener Löschung (aus Gln. (12) u. (22))

$$\phi_F = k_f \cdot \tau_F \qquad (29)$$

Daraus folgt für die Quotienten der Fluoreszenzquantenausbeuten und der Lebensdauern mit und ohne Löschstoff

$$\frac{\phi_F^\circ}{\phi_F} = \frac{k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_q \cdot [Q]}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} = \frac{\tau_F^\circ}{\tau_F} \qquad (30)$$

Da sich die Verteilungsfunktion des Absorptions- und Emissionsspektrums bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen bei der Löschung nicht ändert, kann das Verhältnis der Quantenausbeuten ϕ_F^o / ϕ_F durch das der Fluoreszenzintensitäten F_o/F ersetzt werden. Danach nimmt bei einer dynamischen Löschung die Emissionsintensität proportional mit der Lebensdauer ab.

Gleichung (30) läßt sich zu der STERN-VOLMER-Gleichung [35] umformen:

$$\frac{\tau_F^o}{\tau_F} = \frac{F_o}{F} = 1 + \frac{[Q]}{[Q]_H} \qquad (31)$$

mit der Halbwertslöschkonzentration $[Q]_H$

$$[Q]_H = \frac{1}{k_q \cdot \tau_F^o} = \frac{1}{L} \qquad (32)$$

und der Löschkonstanten L.

3. Statische Löschung

Für diesen Löschtyp wurden 2 verschiedene Modelle (I und II) entwickelt. Voraussetzung für beide Modelle ist, daß sich die relativen Lagen der Moleküle D und A während der Anregungsdauer von D^* nicht wesentlich ändern.

a) Modell I

Bei diesem Modell wird die Bildung emissionsunfähiger Assoziate (A···Q) zwischen den nicht angeregten Molekülen A und den Löschmolekülen Q angenommen, wobei die zwischenmolekulare Wechselwirkung in den Assoziaten jedoch so schwach sei, daß sich das Absorptionsverhalten von A nicht ändert. Aufgrund dieser Annahme rührt die Emission allein von nicht-assoziierten A-Molekülen her. Deshalb ist bei der statischen Löschung im Gegensatz zur dynamischen Löschung $\tau_F = \tau_F^\circ$.

Unter gewissen Bedingungen [5e] führt der betrachtete statische Löschmechanismus wie die dynamische Löschung zu der hyperbolischen Löschformel (33) als Funktion der Löscherkonzentration $[Q]$, wobei die Konstante K die Rolle der in Gleichung (32) eingeführten Löschkonstanten L übernimmt:

$$\frac{F}{F_o} = \frac{1}{1 + K\,[Q]} \qquad (33)$$

b) Modell II (PERRIN [36])

Nach dem PERRIN'schen Modell werden keine assoziierenden Kräfte zwischen den Löschmolekülen und den unangeregten fluoreszenzfähigen Molekülen angenommen, sondern die Moleküle A und Q verteilen sich unabhängig voneinander statistisch in der Lösung.

Die Löschung soll darin bestehen, daß ein Löschmolekül, welches sich in einem bestimmten Löschvolumen ΔV_L um ein angeregtes Molekül A^* befindet, auf irgendeine Weise dessen Ausstrahlung verhindert. Die mathematische Behandlung dieses Modells führt dann zu einer exponentiellen Löschformel:

$$\frac{F}{F_o} = \exp\left(- N \cdot \Delta V_L \cdot [Q] \right) \qquad (34)$$

Häufig stellen die beiden Typen der statischen und dynamischen Löschung Grenzfälle dar, und man muß die Experimente durch Kombination beider Löscharten beschreiben [37].

Die experimentelle Untersuchung der in dieser Arbeit verwandten Systeme wird ergeben, daß die Löschung der Fluoreszenz durch Halogenalkane von dynamischer Art ist. Deshalb wird auf eine eingehende Darstellung der statischen Löschung verzichtet.

4. Zwischenmolekularer Energieübergang

Von einem angeregten Donormolekül D^* kann Anregungsenergie intermolekular auf ein Akzeptormolekül A übertragen werden [38, 39]. Neben dem trivialen Prozeß der Lichtemission des ersten mit folgender Reabsorption durch das zweite Molekül kann die Lichtenergie auch strahlungslos übergehen (Gleichung (35))

$$D^* + A \longrightarrow D + A^* \qquad (35),$$

sofern eine genügende energetische Kopplung zwischen dem Ausgangszustand Ψ_a $(D^* + A)$ und dem Endzustand Ψ_e $(D + A^*)$ der beiden Moleküle besteht. Die Kopplung von Ausgangs- und Endzustand wird beschrieben durch ein Integral folgender Form:

$$\beta = \int \Psi_a \, \mathfrak{H} \, \Psi_e \, d\tau \qquad (36)$$

Der Operator enthält sämtliche elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen mit den Kernen und der Elektronen untereinander. Der Ausgangs- und Endzustand sind durch folgende Wellenfunktionen zu beschreiben:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{D^*}(1) \, \Psi_A(2) - \Psi_{D^*}(2) \, \Psi_A(1) \right] \qquad (37)$$

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_D(1) \, \Psi_{A^*}(2) - \Psi_D(2) \, \Psi_{A^*}(1) \right] \qquad (38)$$

Damit erhält β die Form

$$\beta = \int \psi_{D^*}(1)\ \psi_A(2)\ \mathcal{H}\ \psi_D(1)\ \psi_{A^*}(2)\ d\tau$$

$$- \int \psi_{D^*}(1)\ \psi_A(2)\ \mathcal{H}\ \psi_D(2)\ \psi_{A^*}(1)\ d\tau$$

$$\beta = \beta_{dd} - \beta_a \qquad (39)$$

Der erste Term ist ein Coulomb-, der zweite ein Austauschintegral. Beide Arten von Wechselwirkungen führen zu 2 verschiedenen Mechanismen für den strahlungslosen Energieübergang. Der auf dem 1. Term von Gleichung (39) beruhende sogenannte Dipol-Dipol-Mechanismus wurde von FÖRSTER [40, 41] entwickelt. Der strahlungslose Energieübergang nach dem Austauschmechanismus wurde von DEXTER [42] für Kristalle abgeleitet und von INOKUTI und HIRAYAMA [43] auf Lösungen ausgedehnt.

Beide Theorien verlangen eine spektrale Überlappung der Donoremission und der Akzeptorabsorption. Dies bedeutet, daß im Donator und Akzeptor energiegleiche Elektronenübergänge vorhanden sein müssen, die miteinander in Resonanz treten können.

Austauschwechselwirkung

Der Austauschmechanismus nach DEXTER wirkt nur über kurze Entfernungen (wenige Å), da der Elektronenaustausch eine, wenn auch geringe, Überlappung der Elektronenwolken beider Moleküle erfordert. Der Elektronenaustausch unterliegt den Spin-Auswahlregeln, die DEXTER folgendermaßen formuliert:

Der Spinteil des Austauschterms kann durch das Integral über die Spinfunktionen σ

$$\int \sigma_{D^*}(1) \cdot \sigma_A(2) \cdot \sigma_D(2) \cdot \sigma_{A^*}(1) \cdot d\tau \qquad (40)$$

beschrieben werden. Das Integral verschwindet nur dann nicht, wenn $\sigma_{D^*}(1) = \sigma_{A^*}(1)$ und $\sigma_D(2) = \sigma_A(2)$. Diese Bedingung ist die Auswahlregel für den Austauschmechanismus. Sie bedeutet die Erhaltung der Gesamtmultiplizität von Ausgangs- und Endzustand bei einem Energieübertragungsprozeß.

Der von DEXTER für die Austauschwechselwirkung entwickelte Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_{aw} des Energieübergangsprozesses lautet:

$$k_{aw} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot J' \cdot K^2 \cdot \exp\ (-\ 2\ R_o/L) \qquad (41)$$

R_o ist der Abstand zwischen Donor und Akzeptor, L ist ein "effektiver Bohr-Radius" und K eine Konstante mit der Dimension einer Energie. Da K nicht mit einer experimentellen Größe korreliert werden kann, ist aus Gl. (41) nur eine Abschätzung der Abstandsabhängigkeit von k_{aw} zu gewinnen. J' ist das spektrale Überlappungsintegral:

$$J' = \int_0^\infty F_D \cdot (\tilde{\nu}) \cdot \varepsilon_A\ (\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu} \qquad (42)$$

Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Der zweite allgemein mögliche strahlungslose Prozeß ist die Resonanz- oder Coulomb-Energieübertragung. Die Kopplung zwischen den schwingenden Elektronensystemen zweier Moleküle (analog der Kopplung zweier mechanischer Oszillatoren) kann in Lösung zu einer Energieübertragung über größere Entfernungen (50-100 Å) [44] führen. Diese Kopplung ist am stärksten, wenn die einander entsprechenden optischen Übergänge in beiden Molekülen für elektrische Dipolstrahlung erlaubt sind. Die Wechselwirkungsenergie β_{dd} der Gleichung (39) entspricht der zweier Dipole und nimmt daher mit der reziproken dritten Potenz des Molekülabstandes ab:

$$\beta_{dd} = \frac{\vec{M}_D \cdot \vec{M}_A}{R^3} \cdot \kappa \qquad (43)$$

$\vec{M}_D$ und $\vec{M}_A$ sind die Übergangsmomente zwischen den Grund- und Anregungszuständen im Donor bzw. Akzeptor. κ ist ein Orientierungsfaktor, der die gegenseitige Orientierung beider Übergangsmomente enthält. Das Übergangsmoment ist mit der Oszillatorenstärke f folgendermaßen verbunden:

$$f = \text{const} \cdot \tilde{\nu} \cdot |M|^2 \qquad (44)$$

Die Häufigkeit für den strahlungslosen Energieübergang k_{dd} ist proportional dem Quadrat dieser Wechselwirkungsenergie in Gl. (43) und nimmt daher mit der sechsten Potenz des Abstandes ab [45]:

$$k_{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \beta_{dd}^{2} \cdot \rho \qquad (45)$$

ρ ist die Dichte der Resonanzzustände und steht in unmittelbarer Beziehung zu dem spektralen Überlappungsintegral J zwischen dem Donor-Emissionsspektrum und dem Akzeptor-Absorptionsspektrum. Somit ergibt sich durch Kombination der Gleichungen (43) - (45) für die Geschwindigkeitskonstante des Energieübergangsprozesses:

$$k_{dd} = C \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{f_D \cdot f_A}{\tilde{\nu}^2 \cdot R^6} \cdot \kappa^2 \cdot J \qquad (46)$$

Darin ist C ein Zahlenfaktor, $\tilde{\nu}$ eine mittlere Wellenzahl der Übergänge im Donor und Akzeptor, J das normierte Überlappungsintegral des Fluoreszenzspektrums $F_D(\tilde{\nu})$ vom Donator und des Absorptionsspektrums $\varepsilon_A(\tilde{\nu})$ vom Akzeptor auf der Wellenzahlskala [46]:

$$J = \frac{\int F_D(\tilde{\nu}) \cdot \varepsilon_A(\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu}}{\int F_D(\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu} \int \varepsilon_A(\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu}} \qquad (47)$$

k_{dd} setzt sich somit aus experimentell bestimmbaren Größen zusammen. Aus Gleichung (46) folgt, daß die Auswahlregeln für den Energieübergang nach dem Coulomb-Mechanismus dieselben sind wie für die elektrischen Dipol-Übergänge in den Einzelmolekülen. Deshalb muß für die Multiplizitäten gelten:

$$M(D^*) = M(D) \quad ;$$

$$M(A^*) = M(A)$$

Ein Multiplizitätsverbot im Donor kann jedoch durch die damit verbundene lange Lebensdauer des Zustandes D^* kompensiert werden. In diesem Fall kann trotz einer geringen Übergangshäufigkeit die Effektivität des Energieübergangs genauso groß sein, d.h. dieser kann ebenfalls so weitreichend sein wie bei einem multiplizitätserlaubten Prozeß.

Der von FÖRSTER [40] auf quantenmechanischer Grundlage behandelte Dipol-Dipol-Mechanismus führt dann zu dem folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_{dd} des Energieübergangsprozesses:

$$k_{dd} = \frac{1}{\tau^{o}_{FD}} \cdot \left(\frac{R_o}{R}\right)^6 \qquad (4$$

mit $$R_o^6 = \frac{9000 \cdot \ln 10 \cdot \kappa^2}{128 \cdot \pi^5 \cdot n^4 \cdot N} \cdot \phi^{o}_{FD} \cdot \int_0^\infty F_D(\tilde{\nu}) \cdot \varepsilon_A(\tilde{\nu}) \cdot \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \qquad (4$$

Hier ist τ^{o}_{FD} die tatsächliche mittlere Lebensdauer des angeregten Donatormoleküls in Abwesenheit eines Akzeptors. R_o ist der kritische Abstand, bei welchem Energieübertragung und spontane Desaktivierung des Donors von gleicher Häufigkeit sin Erwartungsgemäß wächst R_o mit der Quantenausbeute ϕ^{o}_{FD} des Donators, der Extinktion des Akzeptors und mit der Überlappung der Spektren.

IV. EXPERIMENTELLES

1. Substanzen und Lösungsmittel

Die untersuchten Substanzen waren überwiegend Handelspräparate höchster Reinheit. Zum Teil stammten sie aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der RÜTGERSWERKE AG, Castrop-Rauxel. [+)]

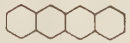
Die Handelspräparate wurden nach Bedarf durch Umkristallisation, Adsorptionschromatographie, Zonenschmelzen, fraktionierte Vakuumsublimation oder mikro-präparative Gaschromatographie einzeln oder kombiniert gereinigt und der Reinheitsgrad gaschromatographisch überprüft. Als weitere Reinheitskriterien verwendete man Absorptionsspektren, Fluoreszenz- und insbesondere Fluoreszenz-Anregungsspektren, Phosphoreszenzspektren und Vergleich mit authentischen Spektren.

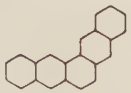
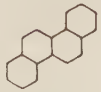
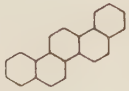
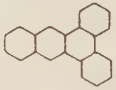
Die zu den Untersuchungen verwendeten Lösungsmitteln wurden in der Regel zunächst mit reinster Aktivkohle behandelt, dann an basischem Aluminiumoxid chromatographiert und anschließend unter Argonatmosphäre über eine mit WILSON-Spiralen beschickte Kolonne fraktioniert destilliert. Alle so gereinigten Lösungsmittel waren frei von Spuren an Wasser und insbesondere im interessierenden Spektralbereich fluoreszenzrein.

Eine Übersicht über Herkunft, Reinheitsgrad und zusätzliche Reinigung der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen, Löschsubstanzen und Lösungsmitteln geben die Tabellen 1, 2 und 3.

[+)] Herrn Prof. Dr. M. ZANDER möchte ich für die zur Verfügung gestellten Substanzen danken.

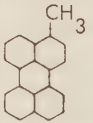
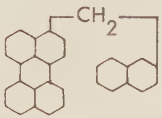
Tab. 1 Herkunft, Reinheitsgrad und zusätzliche Reinigung der verwendeten Substanzen

Formel	Substanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
	Naphthalin	EGA-Chemie KG Steinheim	"Goldmarke" 99,99 %	Zonenschmelzen
	Anthracen	ALDRICH-Europe Düsseldorf	GOLD LABEL 99,9 + %	Zonenschmelzen
	Tetracen	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--
	Phenanthren	EGA-Chemie KG Steinheim	99,5 %	Zonenschmelzen
	1,2-Benz-anthracen	ROTH-Laborchemikalien Karlsruhe	purum	fraktionierte Vakuumsublimation Zonenschmelzen

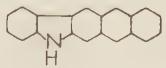
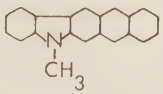
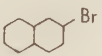
Formel	Substanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
	Pentaphen	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--
	Chrysen	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum	--
	Triphenylen	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum	--
	1,2;7,8-Di-benzo-phenanthren	EGA-Chemie KG Steinheim	97 - 98 %	--
	1,2;3,4-Di-benz-anthracen	EGA-Chemie KG Steinheim	97 %	--

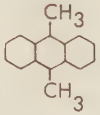
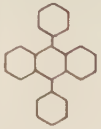
Tab. 1 Herkunft, Reinheitsgrad und zusätzliche Reingung der verwendeten Substanzen (Fortsetzung)

Formel	Substanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
	Fluor-anthen	ROTH-Laborchemikalien Karlsruhe	purum	--
	Anthan-thren	PFALTZ & BAUER, Inc. New York	--	--
	Pyren	ALDRICH-Europe Düsseldorf	GOLD LABEL 99,9 + %	Zonenschmelzen
	3,4-Benz-pyren	KOCH-LIGHT Laborator. Colnbrook/England	rein	--
	1,12-Benz-perylen	EGA-Chemie KG Steinheim	ca. 98 %	--

Formel	Substanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
	Coronen	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum	--
	Rubren	ALDRICH-Europe Düsseldorf	--	--
	Perylen	ALDRICH-Europe Düsseldorf	GOLD LABEL 99 %	--
	3-Methyl-perylen	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--
	2-Naphthyl-3-perylenyl-methan	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--

Tab. 1 Herkunft, Reinheitsgrad und zusätzliche Reinigung der verwendeten Substanzen (Fortsetzung)

Formel	Substanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
	1,2;5,6-Dibenzperylen	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--
	Naphtho-[2',3';2,3]-carbazol	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--
	N-Methyl-Naphtho-[2',3';2,3]-carbazol	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--
	2-Brom-naphthalin	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	puriss.	Umkristallisation aus Methanol; Zonenschmelzen; präparative Gaschromatographie

Formel	Substanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
	3-Brom-perylen	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--
	3,9-Dibrom-perylen	Prof. Dr. M. Zander RÜTGERSWERKE AG Castrop-Rauxel	spektroskopisch rein	--
	9-Methyl-anthracen	EGA-Chemie KG Steinheim	99 %	Zonenschmelzen
	9,10-Di-methyl-anthracen	ALDRICH-Europe Düsseldorf	99 %	Zonenschmelzen
	9,10-Di-phenyl-anthracen	KOCH-LIGHT Laborator. Colnbrook/England	puriss. 99,8 %	--

Tab. 2 Herkunft, Reinheitsgrad und zusätzliche Reinigung der verwendeten Löschsubstanzen

Löschsubstanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
1-Chlorpropan	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum	--
Bromäthan	ROTH-Laborchemikalien Karlsruhe	purum 99 %	--
1-Brompropan	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum	Säulenchromatographie an Al_2O_3 und SiO_2
2-Brompropan	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum	Säulenchromatographie an Al_2O_3 und SiO_2
Jodmethan	ROTH-Laborchemikalien Karlsruhe	pro analysi 99,8 %	Säulenchromatographie an Al_2O_3 und SiO_2; fraktionierte Destillation unter Argon

Löschsubstanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
Jodäthan	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	puriss. pro analysi	Säulenchromatographie an Al_2O_3 und SiO_2; fraktionierte Destillation unter Argon
1-Jodpropan	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum 99,7 %	Säulenchromatographie an Al_2O_3 und SiO_2
Chlorbenzol	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	puriss. pro analysi	--
Brombenzol	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	puriss.	--
Jodbenzol	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	puriss.	--

Tab. 2 Herkunft, Reinheitsgrad und zusätzliche Reinigung der verwendeten Löschsubstanzen (Fortsetzung)

Löschsubstanz	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
1-Chlornaphthalin	ROTH-Laborchemikalien Karlsruhe	puriss. 99,9 %	Tieftemperatur-Zonen-schmelzen
2-Chlornaphthalin	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum 99,2 %	Umkristallisation aus Methanol; Zonenschmelzen
1-Bromnaphthalin	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	puriss. 99,99 + %	Tieftemperatur-Zonen-schmelzen
2-Bromnaphthalin	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	puriss. 99,9 %	Umkristallisation aus Methanol; Zonenschmelzen
9-Bromanthracen	ALDRICH-Europe Düsseldorf	98 %	--

Tab. 3 Herkunft, Reinheitsgrad und zusätzliche Reinigung der eingesetzten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Herkunft	Reinheitsgrad	zusätzliche Reinigung
Diäthyläther	MERCK-Chemikalien Darmstadt	für die Fluoreszenz-spektroskopie	fraktionierte Destillation unter Argon
Äthanol	MERCK-Chemikalien Darmstadt	für die Spektros-kopie (Uvasol)	Säulenchromatographie an Al_2O_3; fraktionierte Destillation
2-Methylbutan	MERCK-Chemikalien Darmstadt	für die Spektros-kopie (Uvasol)	Säulenchromatographie an Al_2O_3; fraktionierte Destillation
2,2-Dimethyl-butan	FLUKA AG Chemische Fabrik Buchs/Schweiz	purum	Säulenchromatographie an Al_2O_3; fraktionierte Destillation
Benzol	MERCK-Chemikalien Darmstadt	für die Fluoreszenz-spektroskopie (Uvasol) 99,99 %	Säulenchromatographie an Al_2O_3; fraktionierte Destillation
Toluol	MERCK-Chemikalien Darmstadt	für die Spektroskopie (Uvasol) 99,98 %	--

2. Meßtechnik zur Ermittlung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Fluoreszenz und Phosphoreszenz wurden mit einem kommerziellen Fluoreszenzspektrometer (PERKIN-ELMER Typ MPF-2A) gemessen. Das Fluorimeter enthält als Lichtquelle eine 150 W-Xenon-Hochdrucklampe, deren kontinuierliches Spektrum durch einen Monochromator spektral zerlegt wird. Die nahezu monochromatische Erregerstrahlung fällt bei verdünnten Lösungen auf eine quadratische Quarzküvette (d= 10 mm); die Sekundärstrahlung wird hierzu unter 90° abgenommen und in einem zweiten Monochromator spektral aufgelöst. Als Empfänger standen je nach spektraler Lage der Fluoreszenzspektren zwei verschiedene Photomultiplier zur Verfügung, ein R 106 mit S-19-Charakteristik und ein R 456 der Fa. HAMAMATSU. Letzterer wurde für Versuche im roten Bereich benützt. Das Signal des SEV wurde nach Verstärkung am Elektrometer auf einem Schreiber registriert.

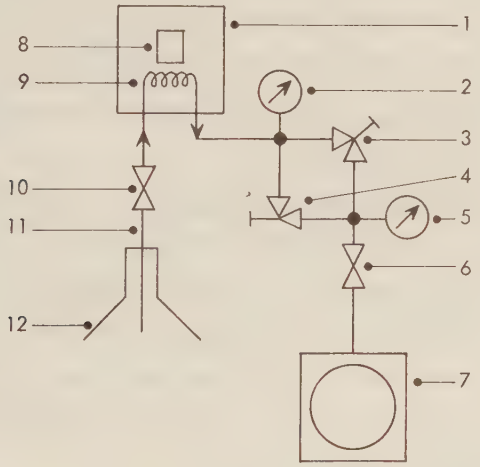
Bei großer Konzentration des fluoreszierenden Stoffes oder bei Festkörpern wird die anregende Strahlung schon in geringer Schichttiefe absorbiert. Damit auch in solchen Fällen Fluoreszenzspektren aufgenommen werden konnten, wurde eine Frontanregung im 30°-60° -Strahlengang durchgeführt.

Zur Konstanthaltung der Temperatur im Küvettenraum sind die Wände der Küvettenhalterung mit Temperierkammern versehen, an die ein Flüssigkeitsthermostat angeschlossen war. Sämtliche Messungen bei Normaltemperatur sind stets bei konstanter Temperatur (22°C) durchgeführt worden.

Für die Tieftemperatur- und Phosphoreszenzmessungen wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. LEYBOLD-HERAEUS, Köln, ein speziell

für das MPF-2A-Fluorimeter geeigneter Verdampfer-Kryostat gebaut. Bei diesem Verdampferkryostaten kann die Temperatur der Probe durch geregelten Durchsatz eines Kältemittels (z.B. flüssiges Helium oder flüssiger Stickstoff) in weiten Grenzen variiert und mit hoher Genauigkeit ($\Delta T/T < 10^{-3}$) konstant gehalten werden.

Die Abbildung 8 gibt den Aufbau zum Betrieb des Verdampferkryostaten schematisch wieder.



1 Verdampferkryostat
2 Dampfdruckmanometer
3 elektromagnetisches Bypassregelventil
4 Umwegventil
5 Förderdruckmanometer
6 Absperrventil
7 Vakuumpumpe
8 Substanzprobe
9 regelbare Heizung
10 Dosierventil am Vakuummantelheber
11 Vakuummantelheber
12 Vorratsgefäß für fl. Stickstoff

Abb. 8 Aufbau zum Betrieb des Verdampferkryostaten

Aufbau und Arbeitsweise des Verdampferkryostaten sind folgendermaßen (vergleiche mit Abb. 8):
Der in einem evakuierten Gehäuse angeordnete Verdampfer (1) ist über einen Vakuummantelheber (11) mit Absperrventil (10) und Kupplung mit dem Kältemittelvorratsgefäß (12) verbunden.

Zum Verdampferbetrieb wird das Kaltventil (10) etwas geöffnet. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe (7), die als Förderpumpe dient, wird nur so viel flüssiges Kältemittel (Stickstoff im Rahmen dieser Arbeit) durch einen Sinterkörper im Boden des Probenrohres in den Probenraum gesaugt, wie zum Erreichen einer bestimmten Temperatur erforderlich ist. Der Sinterkörper dient dabei als Verdampfer. Die Probe (8) wird somit durch Kontaktgas vom Verdampfer gekühlt.
Um beliebige Temperaturen von 77 bis 293^{o}K im Verdampferkryostaten einstellen und konstant halten zu können, wurde ein elektronisches Regelgerät (Fa. LEYBOLD-HERAEUS, Köln) in Verbindung mit einem elektromagnetischen Bypassregelventil (3) benutzt. Zusätzlich wurde noch eine regelbare Heizung (9) im Sinterkörper eingebaut, um kurze Einstellzeiten beliebiger Betriebstemperaturen zu erreichen.

3. Methoden zur experimentellen Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauer

Prinzipiell lassen sich zwei Methoden zur experimentellen Bestimmung der Fluoreszenzabklingdauern unterscheiden: Phasenfluorometrie und Impulsfluorometrie.
Das Phasenfluorometer wurde von GAVIOLA [47, 48] und TUMERMANN [49] entwickelt und in der Folgezeit vervollkommnet (eine gute Übersicht über verschiedene Typen von Phasenfluorometern geben BIRKS und MUNRO [50]).
Das Grundprinzip der Phasenfluorometrie beruht darauf, daß der zu messende Lumineszenzstoff mit einer ausreichend kurzwelligen Strahlung angeregt wird, deren Intensität sinusförmig mit einer Hochfrequenz ν variiert. Das Fluoreszenzlicht zeigt dann Intensitätsschwankungen gleicher Frequenz, die aber gegenüber der Anregungsintensität phasenverschoben verlaufen. Quantitativ wird der Zusammenhang bei exponentiell abklingender Lumineszenz durch die einfache Beziehung

$$\operatorname{tg} \varphi = 2\pi \cdot \nu \cdot \tau_F \qquad (50)$$

dargestellt. Hierin ist φ die Phasenverschiebung, τ_F die Abklingzeit der Fluoreszenz, ν die Modulationsfrequenz der anregenden Strahlung.

Der Vorzug der Phasenfluorometermethode besteht darin, daß mit noch relativ niederen Modulationsfrequenzen sehr kurze Abklingzeiten meßbar werden. Dem steht der schwerwiegende Nachteil gegenüber, daß die Form des Abklingvorganges als exponentiell

vorausgesetzt werden muß, da eine volle Information hierüber von der Methode nur geliefert würde, wenn bei sehr vielen Modulationsfrequenzen gemessen wird.

Prinzipiell einfacher ist die Impulsfluorometrie: Die Fluoreszenzprobe wird mit einem Lichtblitz angeregt, der kürzer als die Fluoreszenzabklingzeit ist. Der Fluoreszenzimpuls wird mit einem schnellen Photovervielfacher aufgenommen und auf einem Oszillographen sichtbar gemacht. Da die Fluoreszenzabklingzeiten vieler organischer Moleküle im Nanosekundenbereich liegen, müssen Lichtblitzdauer und Anstiegzeiten von Photomultiplier und Oszillograph noch kürzer sein. Die Entwicklung einer Wasserstoffentladungslampe durch MALMBERG [51] und die Konstruktion schneller elektronischer Bauteile führte 1957 zum ersten Impulsfluorometer [52].

Zwei Methoden der direkten oszillographischen Registrierung des Fluoreszenzimpulses werden heute hauptsächlich verwendet:

a) "Single-Photon"-Methode

Kurze Lichtblitze erzeugen bei dem zu messenden Lumineszenzstoff eine Fluoreszenz. Die Fluoreszenzintensität wird so abgeschwächt, daß nur einzelne Photonen im SEV registriert werden. Die Häufigkeit der Zeitintervalle zwischen Lichtblitz und den registrierten Photonen wird über eine Koinzidenzschaltung gemessen; die Häufigkeitsverteilung ist ein Abbild des Fluoreszenzimpulses. Es handelt sich somit bei der "Single-Photonen"-Methode um eine reine Zeitmessung mit den durch die Kernphysik hoch entwickelten Koinzidenzschaltungen.

b) "Sampling"-Methode

Die Fluoreszenzprobe wird mit repetierenden Lichtimpulsen bestrahlt. Der Photovervielfacher oder ein Sampling-Verstärker wird mit der gleichen Frequenz für kurze Zeit auf "offen" geschaltet und registriert während der Öffnungszeit die Intensität eines kleinen Teiles der Fluoreszenzabklingkurve. Das Zeitintervall zwischen Lichtblitz und Öffnung wird variiert. Die einzelnen Stücke der Abklingkurve werden in einem Samplingoszillographen gespeichert. Aufgezeichnet als Funktion des Zeitintervalles ergibt sich die Fluoreszenzkurve.

Der große Vorzug der Sampling-Methode gegenüber dem Phasenfluorometer liegt in dem größeren Informationsgehalt, da der gesamte zeitliche Verlauf in seiner Struktur bis zur Zeitauflösungsgrenze herunter erhalten wird. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die Ansprechzeit des Oszillographen wohl zwar kurz gegenüber dem Zeitintervall zwischen 2 Blitzen (10^{-3} sec) sein muß, sie kann aber lang im Vergleich zur Fluoreszenzabklingdauer sein (10^{-9} sec).

Der Nachteil der Impulsfluorometrie ist das beschränkte zeitliche Auflösungsvermögen. Die derzeitige Auflösungsgrenze von etwa 1 nsec bei Anregung mit UV-Licht ist im wesentlichen durch zwei Faktoren bedingt: 1) durch die Flankenan- und Flankenabstiegszeit (von 10 % auf 90 %) der anregenden Lichtquelle und 2) durch die begrenzte Bandbreite der heutigen Photomultiplier, die zu Apparateanstiegszeiten von der Größenordnung 10^{-9} sec führen. Das Bestreben, das Auflösungsvermögen über die Grenze der heutigen Photomultiplier zu steigern, führte zur Entwick-

lung der steuerbaren Bildwandler [53 - 54] . Der Grundgedanke besteht darin, daß man einen periodisch wiederkehrenden, sehr kurzdauernden Anregungsimpuls und einen gesteuerten Elektronenverschluß, der hinter der Photokathode den Weg der Elektronen für kurze Zeit freigibt, zu einem Stroboskop kombiniert.

Es besteht in Kombination mit Pico-Sekunden Laserblitzen die Möglichkeit, bei Anwendung eines solchen Bildwandlers als Empfänger, Emissions- oder Absorptionsprozesse bis zu 10^{-12} sec zu messen.

4. Apparatur zur Messung der Fluoreszenzabklingdauer

Da die meisten aromatischen Systeme Fluoreszenzabklingdauern oberhalb 10^{-9} sec besitzen, wurde in dieser Arbeit die Sampling-Methode mit folgenden Abänderungen angewandt: Der Photomultiplier registriert jedes Signal vollständig, der Sampling-Oszillograph zerlegt die Fluoreszenzabklingkurve in Einzelteile, die wiederum gespeichert werden.

Die Grundausstattung des Abklingzeiten-Gerätes stammte von der Firma TRW-INSTRUMENTS (Modell 75 A in Verbindung mit dem Energieversorgungsteil Modell 31 B).

Den schematischen Aufbau der Fluoreszenzabklingapparatur zeigt Abbildung 9. Das Licht einer Entladungslampe wird gefiltert und durch eine Linse auf die Fluoreszenzprobe abgebildet.

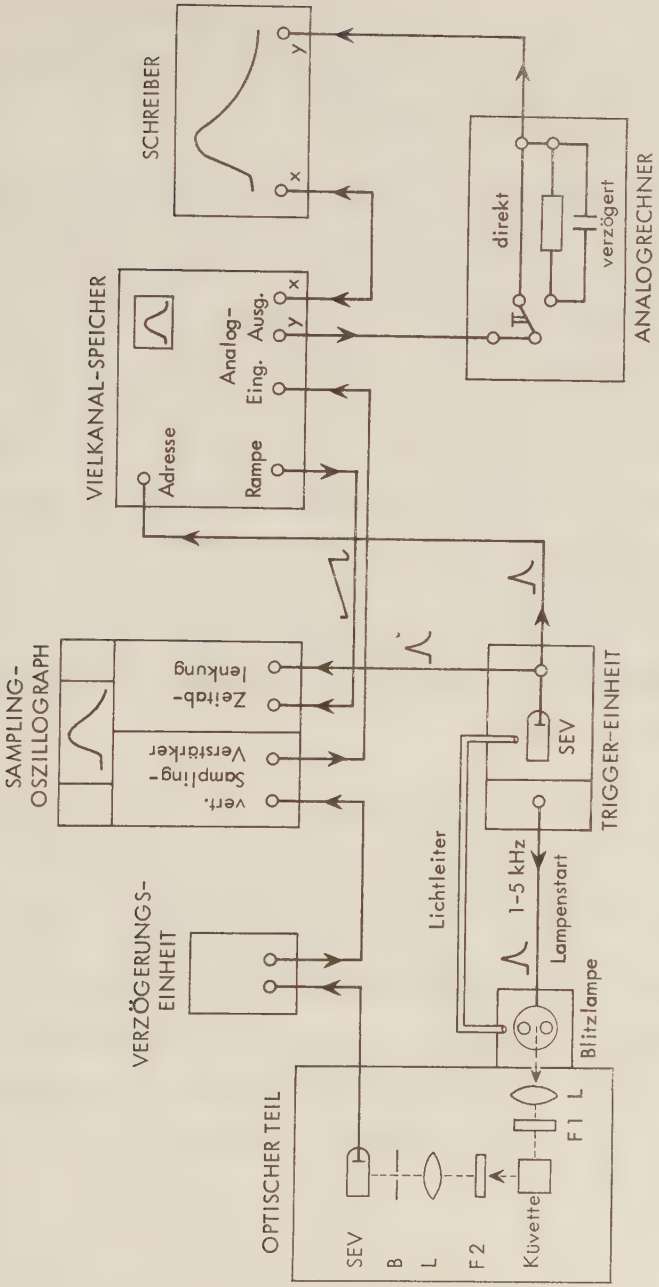


Abb. 9 Blockschaltbild des Abklingzeitengerätes

Zur Anregung wurde je nach spektraler Lage der Absorptionsspektren eine D_2- oder N_2-Blitzlampe benutzt mit einer Halbwertszeit von ca. 4 resp. 9 nsec.

Das Fluoreszenzlicht wird senkrecht zur Erregerstrahlung abgenommen und nach Durchlaufen eines Komplementärfilters auf das Eintrittsfenster eines Photomultipliers fokussiert. Die Registrierung des zeitlichen Verlaufs der Fluoreszenz erfolgte durch das Sampling-Oszilloskop der Firma TEKTRONIX Typ 7704 und digitale Speicherung des Signals mit dem Viel-Kanal-Speicher Typ C-1024 der Firma VARIAN. Pro Messung wurden je nach Fluoreszenzintensität 500 - 1500 Abklingkurven gespeichert. Durch diese Akkumulation wurde das starke statistische Rauschen des Sekundärelektronenvervielfachers und der Verstärker zu einem großen Teil geglättet, so daß durch die Addition vieler Abklingkurven eine bedeutend größere Genauigkeit der Fluoreszenzabklingdauer erhalten werden konnte.

Die Sampling-Einheit wird von einem elektrischen Signal gesteuert, das durch den Lampenstrom an einem Widerstand entsteht. Ein Zeitgenerator steuert die Horizontalablenkung des Viel-Kanal-Speichers. Der Speicherinhalt des Viel-Kanal-Speichers kann auf einem Oszillographen sichtbar gemacht werden. Zur Auswertung der Abklingfunktionen wurde ein selbstgebauter Analogrechner verwendet, der mit dem experimentell bestimmten Anregungssignal die Form der Fluoreszenzabklingkurve zu simulieren gestattet (siehe Abb. 10).

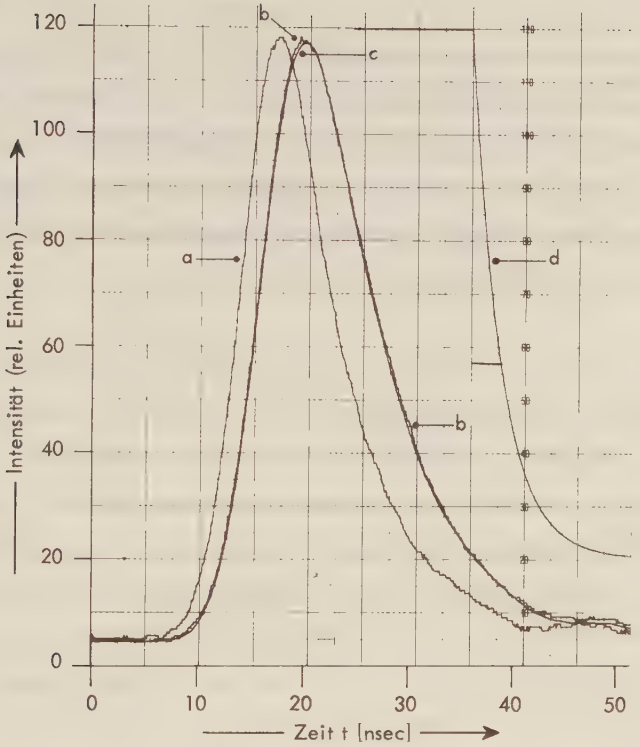


Abb. 10 Messung der Fluoreszenzabklingdauer von Anthanthren in Benzol (τ_F^o = 3,0 nsec)

a) Anregungsimpuls (gemittelt aus 500 Einzelimpulsen)

b) Fluoreszenzimpuls (gemittelt aus 500 Einzelimpulsen)

c) simulierter Fluoreszenzimpuls

d) Exponentialfunktion zur Eichung der Abklingdauer

Gemessen wird mittels eines RC-Gliedes des Kurvensimulators die Verzögerung zwischen dem Erregungslicht und dem Fluoreszenzlicht, indem nacheinander der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz und der des Erregungslichtes, das an der Stelle der Fluoreszenzküvette durch eine Streulichtprobe gestreut wird, bestimmt werden. Erst durch diese Zusätze wurde es möglich, mit dem verwendeten Gerät Fluoreszenzlebensdauern im nsec-Bereich mit einer Genauigkeit von 1 nsec zu messen.

Für den jeweils in Frage kommenden Spektralbereich der Substanzen wurden geeignete Filter für die Anregung und Emission ausgewählt. Filter 1 auf der Anregungsseite (siehe Abb. 9) wurde so gewählt, daß nur der Teil des Anregungslichtes auf die Probe fällt, der im Absorptionsbereich der zu untersuchenden Substanz liegt. Das Filter 2 (Komplementärfilter) im Strahlengang der Emission sollte das an der Probe gestreute Anregungslicht absorbieren und möglichst das gesamte Fluoreszenzlicht hindurchlassen. Die Transmission beider Filter kombiniert sollte daher im gesamten Spektralbereich null sein. Die benutzten Filter erfüllen diese Bedingung sehr gut.

Als Filter wurden in der Regel monochromatische Interferenzfilter eingesetzt, die von den Firmen SCHOTT & GEN. und BALZERS AG bezogen wurden.

5. Absorptions-Spektrometer

Die Absorptionsspektren der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden mit einem CARY 17 -Spektrometer der APPLIED PHYSICS CORPORATION Manrovia, California, aufgenommen. Das Absorptions-Spektrometer registriert mit seinem eingebauten Schreiber im Spektralbereich von 186 nm bis 2 650 nm (UV-VIS-NIR-Bereich).

6. Probenherstellung

Einen störenden Einfluß auf Lumineszenz- und Abklingzeitmessungen übt der in den Lösungen vorhandene Luftsauerstoff aus. Um den Löscheffekt des paramagnetischen Sauerstoffmoleküls zu eliminieren, wurden die Untersuchungslösungen in quadratischen Quarzküvetten (d= 10 mm) nach der Methode des "Freeze-Pump" entgast, bis der Enddruck des Gases in der Küvette kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$ Torr war.
Die auf diese Art entgasten Proben wurden abgeschmolzen und daran Lumineszenz-, Absorptions- und Abklingzeitmessungen im jeweils gleichen Lösungsmittel durchgeführt.
Die Extinktion wurde jeweils nach dem Entgasen und insbesondere nach den Messungen kontrolliert, um eventuelle Konzentrationsänderungen oder photochemische Reaktionen feststellen zu können.

Die Konzentration der Lösungen war bei Verbindungen mit einem schwach erlaubten längstwelligen ^1L_b-Übergang $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, bei einem stärker erlaubten längstwelligen ^1L_a-Übergang $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. In allen Fällen wurde bei den Messungen auf eine weitgehend homogene Ausleuchtung der Küvette geachtet.

Für die Tieftemperatur- und Phosphoreszenzmessungen wurden Lösungsmittelsysteme ausgewählt, welche bei 77^oK glasartig erstarren, sich über längere Zeit in diesem erstarrten Zustande halten lassen und dabei weitgehend erschütterungsunempfindlich sind. Diesen Anforderungen genügten die Gemische aus Diäthyläther/Isopentan/Äthanol (5:5:2), allgemein EPA genannt [55a], und 2,2-Dimethylbutan/n-Pentan (8:3), in der vorliegenden Arbeit mit DMB+P bezeichnet.

V. ÄUSSERER SCHWERATOMEFFEKT

1. Messung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung

Die Löschung der Fluoreszenz von Aromaten im äußeren Schweratomeffekt wird auf eine Erhöhung der Interkombination zwischen dem fluoreszenzfähigen Singlettzustand S_1 und Triplettzuständen zurückgeführt [6, 2d]. So konnten MEDINGER und WILKINSON [13] zeigen, daß bei der Fluoreszenzlöschung von Aromaten durch einen äußeren Schweratomeffekt der niedrigste Triplettzustand T_1 in dem Maße besetzt wie der S_1-Zustand entleert wird. Deshalb wurden in dieser Arbeit als quantitatives Maß für die Fluoreszenzlöschung die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q bestimmt, da dieser Elementarprozeß als eine bimolekulare Reaktion zwischen dem angeregten und dem löschenden Molekül betrachtet werden kann. Dieser Löschprozeß konkurriert mit den ohne Beteiligung des Löschmoleküls verlaufenden monomolekularen Prozessen der Lichtemission und der innermolekularen strahlungslosen Desaktivierung. Somit setzt sich die Übergangshäufigkeit für strahlungslose Desaktivierung aus dem innermolekularen Anteil k_d und einem der Konzentration der Löschmoleküle proportionalen Anteil $k_q \cdot [Q]$ zusammen nach dem Reaktionsschema:

$$\begin{array}{ccc} & \xrightarrow{k_q \cdot [Q]} & \\ A^* + Q & & A + Q \\ k_f \swarrow & \searrow k_d & \\ A + h\cdot\nu_f & & A \end{array} \qquad (51)$$

Man erhält aus den Gleichungen (30) und (31) für die Quotienten von Fluoreszenzintensität, Fluoreszenzausbeute und Abkling-

dauer ohne und mit Löschsubstanz

$$\frac{F^o}{F} = \frac{\phi_F^o}{\phi_F} = \frac{\tau_F^o}{\tau_F} = 1 + L \cdot [Q] \qquad (52).$$

Die durch den Index O gekennzeichneten Größen beziehen sich dabei auf die ungelöschte Fluoreszenz.

Für die Löschkonstante L erhält man aus Gleichung (21) und (32):

$$L = k_q \cdot \tau_F^o = \frac{k_q}{k_f + k_d} \qquad (53)$$

Die Abklingdauer nimmt nach Gleichung (52) bei diesem dynamischen Löschprozeß proportional der Fluoreszenzintensität ab. Unter der Fluoreszenzintensität F wird hier eine geeignete Fluoreszenz-Schlüsselbande in Skalenteilen des Anzeigeinstrumentes verstanden.

Die Temperaturabhängigkeit der Löschkonstanten L ergibt sich gemäß Gleichung (53) aus derjenigen der Größen k_f, k_d und k_q. Von diesen ist k_f im wesentlichen temperaturabhängig [5f], während k_d und k_q wie Geschwindigkeitskonstanten chemischer Elementarreaktionen mit der Temperatur zunehmen [5g, 56a]. Weiterhin sind k_d und k_q im allgemeinen diejenigen Größen, die sich mit dem Wechsel des Lösungsmittels verändern. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung stets bei konstanter Temperatur (22^oC), mit derselben Löschsubstanz 1-Jodpropan und im gleichen Lösungsmittel Benzol gemessen, um die entscheidenden Größen für die Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratomeffekt deutlich erkennen zu können.

Jedoch wurden zur Kontrolle die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten auch in anderen Lösungsmittelsystemen mit verschiedenen Löschsubstanzen gemessen, und es wird sich ergeben (Kap. V.4), daß die Wahl der Lösungsmittel und Löschstoffe nicht entscheidend ist für die wesentlichen Aussagen dieser Arbeit.

Die in der Arbeit nach Gleichung (52) bestimmten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung von 22 aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Für alle Substanzen mit Absorptionen langwelliger als 320 nm und leichter Löschbarkeit ($\sim 10^{-2}$ Mol/l) kann die Verfälschung der Meßergebnisse durch systematische Fehler ausgeschlossen werden, da die aus zwei unabhängigen Meßmethoden (Intensitäts- und Abklingzeitmessungen) erhaltenen Halbwertslöschkonzentrationen befriedigend übereinstimmen.

Die Abbildungen 11 und 12 zeigen STERN-VOLMER-Geraden für die Fluoreszenzlöschung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe unter der Wirkung von 1-Jodpropan als Löschsubstanz zur Bestimmung der Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$.

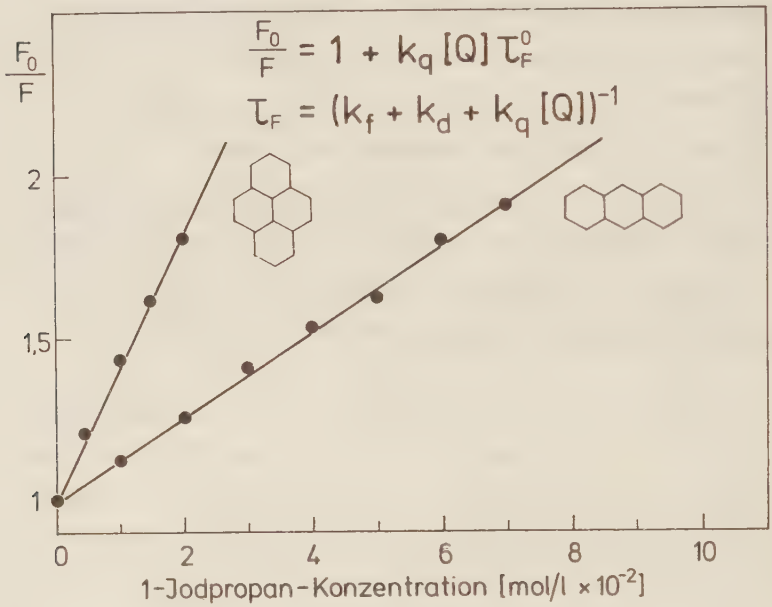


Abb. 11 STERN-VOLMER-Diagramm zur fluorimetrischen Bestimmung (Intensitätsmessung) der Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$ von Pyren und Anthracen unter der Wirkung von 1-Jodpropan als Löschsubstanz in Benzol bei Raumtemperatur (22°C)

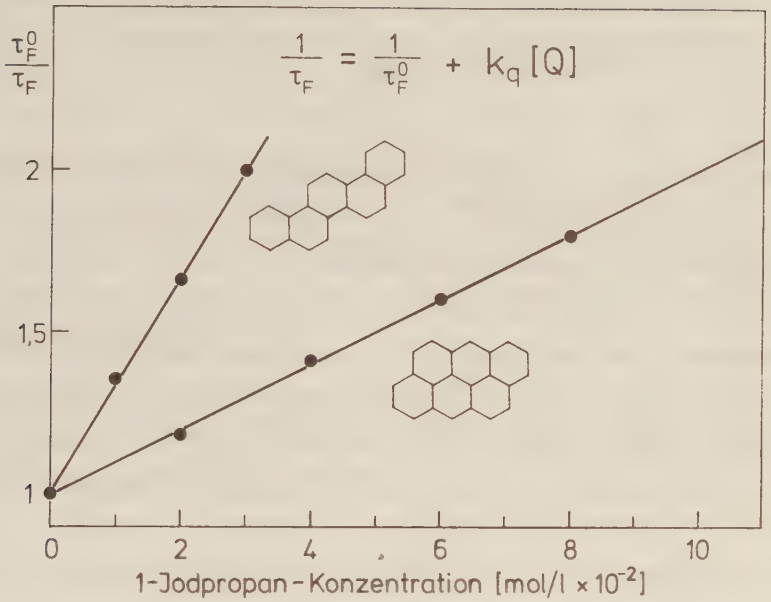


Abb. 12 STERN-VOLMER-Diagramm zur fluorometrischen Bestimmung (Abklingzeitenmessung) der Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$ von Picen und Anthanthren unter der Wirkung von 1-Jodpropan als Löschsubstanz in Benzol bei Raumtemperatur (22°C)

Die für die Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q verwendeten Daten waren unabhängig von der Anregungswellenlänge, der Konzentration (sofern diese außerhalb des Bereichs der Konzentrationslöschung lag) und nicht verfälscht durch einen inneren Filtereffekt. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurde an mehreren unabhängigen Meßreihen überprüft.

Wegen der nahezu identischen Brechungsindices von 1-Jodpropan und Benzol war auch bei hohen Löscherkonzentrationen eine Korrektur der Fluoreszenzintensitäten [57] nicht erforderlich (Fehler <1 %).

Weiterhin wurden bei den in dieser Arbeit durchgeführten Löschversuchen zur Bestimmung von bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten die absorbierenden Moleküle durch die Anwesenheit der Löschmoleküle chemisch nicht verändert und assoziieren insbesondere nicht mit diesen, wie die Messung der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren sowie die Bestimmung der Abklingfunktionen ergaben. Damit beruht die Löschung allein auf einer Änderung der Fluoreszenzausbeute infolge der Anwesenheit der Löschsubstanz.

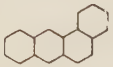
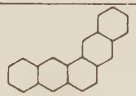
Die Meßergebnisse (Tabelle 4) zeigen, daß die Fluoreszenzabklingdauer proportional der Fluoreszenzausbeute bzw. Fluoreszenzintensität abnimmt (siehe hierzu auch die Abbildungen 11 und 12), so wie es die Theorie der dynamischen Löschung erfordert (Kap. III.2). Hieraus ergibt sich der dynamische Charakter der Fluoreszenzlöschung der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen durch Jodalkane, der sich grundsätzlich von der statischen Löschung unterscheidet, bei der unter anderem die Abklingdauer unverändert bleibt.

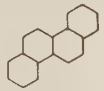
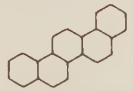
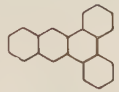
Zur weiteren Unterscheidung zwischen dynamischer und statischer Löschung wurde die Temperaturabhängigkeit herangezogen. Bei dynamischer Löschung ist ein positiver Temperaturkoeffizient deshalb zu erwarten, weil im allgemeinen die Viskosität bei höherer Temperatur abnimmt. Eine statische Löschung durch Assoziation besitzt wegen der thermischen Dissoziation der fluoreszenz-

unfähigen Komplexe dagegen einen negativen Temperaturkoeffizienten.

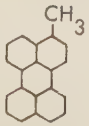
Bei der temperaturabhängigen Löschung durch Jodalkane im Temperaturbereich von +20 bis +80°C ergab sich in allen untersuchten Fällen stets ein positiver Temperaturkoeffizient ($\frac{\Delta F}{\Delta T} \sim 0{,}2\ \%/^{\circ}K$). Damit besteht der die Löschung bestimmende intermolekulare Prozeß in der Diffusion der Löschmoleküle zu dem angeregten Molekül, beschrieben durch die von der Zeit t unabhängige Geschwindigkeitskonstante k_q.
Diese Beobachtung ist neben der Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer eine Bestätigung für das Vorliegen einer diffusionskontrollierten dynamischen Löschung.

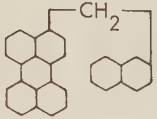
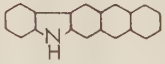
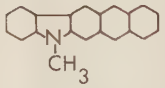
Tab. 4 Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$, Lebensdauern τ_F^o und bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung mit Angabe der Meßgenauigkeiten (Lösungsmittel Benzol, Löschsubstanz 1-Jodpropan, Temperatur 22°C)

Formel	Substanz	Intensitätsmessungen		Abklingzeitenmessung		τ_F^o [nsec]
		$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	
	Naphthalin	$4,8 \cdot 10^{-3}$ e)	$1,9 \cdot 10^{9}$ (e)	$4,8 \cdot 10^{-3}$ e)	$1,9 \cdot 10^{9}$ e)	110
	Anthracen	$7,5 \cdot 10^{-2}$ b)	$3,0 \cdot 10^{9}$ b)	$7,5 \cdot 10^{-2}$ c)	$3,0 \cdot 10^{9}$ c)	4,5
	Tetracen	$5,6 \cdot 10^{-2}$ b)	$3,4 \cdot 10^{9}$ b)	$4,6 \cdot 10^{-2}$ c)	$4,1 \cdot 10^{9}$ c)	5,3
	Phenanthren	$2,0 \cdot 10^{-2}$ a)	$7,7 \cdot 10^{8}$ a)	$2,0 \cdot 10^{-2}$ a)	$7,7 \cdot 10^{8}$ a)	65
	1,2-Benz-anthracen	$2,7 \cdot 10^{-2}$ a)	$7,9 \cdot 10^{8}$ a)	$2,7 \cdot 10^{-2}$ a)	$7,9 \cdot 10^{8}$ a)	47
	Pentaphen (s. Kap. V.2)	$4,5 \cdot 10^{-2}$ a)	$1,7 \cdot 10^{8}$ a)	$4,5 \cdot 10^{-2}$ b)	$1,7 \cdot 10^{8}$ b)	134

	Chrysen	$2,4 \cdot 10^{-2}$ a)	$1,0 \cdot 10^{9}$ a)	$2,4 \cdot 10^{-2}$ a)	$1,0 \cdot 10^{9}$ a)	40
	Triphenylen	$5,0 \cdot 10^{-2}$ b)	$7,1 \cdot 10^{8}$ b)	$3,6 \cdot 10^{-2}$ d)	$1,0 \cdot 10^{9}$ d)	28
	Picen	$3,0 \cdot 10^{-2}$ a)	$6,4 \cdot 10^{8}$ a)	$3,0 \cdot 10^{-2}$ a)	$6,4 \cdot 10^{8}$ a)	52
	1,2;3,4-Dibenz-anthracen	$3,0 \cdot 10^{-2}$ a)	$7,4 \cdot 10^{8}$ a)	$3,0 \cdot 10^{-2}$ a)	$7,4 \cdot 10^{8}$ a)	45
	Fluoranthen	$2,7 \cdot 10^{-2}$ a)	$7,4 \cdot 10^{8}$ a)	$2,7 \cdot 10^{-2}$ a)	$7,4 \cdot 10^{8}$ a)	50
	Anthanthren	$1,0 \cdot 10^{-1}$ a)	$3,3 \cdot 10^{9}$ a)	$1,0 \cdot 10^{-1}$ a)	$3,3 \cdot 10^{9}$ a)	3,0
	Pyren	$2,4 \cdot 10^{-2}$ b)	$1,2 \cdot 10^{8}$ b)	$2,4 \cdot 10^{-2}$ b)	$1,2 \cdot 10^{8}$ b)	347

Tab. 4 (Fortsetzung)

Formel	Substanz	Intensitätsmessungen		Abklingzeitenmessung		τ_F^o [nsec]
		$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [$l \cdot Mol^{-1} sec^{-1}$]	$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [$l \cdot Mol^{-1} sec^{-1}$]	
	1,12-Benz-perylen	$6,0 \cdot 10^{-2}$ b)	$1,6 \cdot 10^{8}$ b)	$8,0 \cdot 10^{-2}$ b)	$1,2 \cdot 10^{8}$ b)	107
	Coronen	$5,7 \cdot 10^{-2}$ b)	$5,5 \cdot 10^{7}$ b)	$5,7 \cdot 10^{-2}$ b)	$5,5 \cdot 10^{7}$ b)	317
	Rubren	≥ 700 e)	$\leq 1 \cdot 10^{5}$ e)	≥ 700 e)	$\leq 1 \cdot 10^{5}$ e)	13,7
	Perylen	≥ 1200 e)	$\leq 1,7 \cdot 10^{5}$ e)	≥ 1200 e)	$\leq 1,7 \cdot 10^{5}$ e)	4,8
	3-Methyl-perylen	760 e)	$2,5 \cdot 10^{5}$ e)	760 e)	$2,5 \cdot 10^{5}$ e)	5,3

	2-Naphthyl-3-perylenyl-methan	≥1500 e)	$\leq 1{,}7 \cdot 10^5$ e)	≥1500 e)	$\leq 1{,}7 \cdot 10^5$ e)	4,0
	1,2;5,6-Dibenz-perylen	200 d)	$3{,}7 \cdot 10^5$ d)	200 d)	$3{,}7 \cdot 10^5$ d)	13,5
	Naphtho-[2',3';2,3]-carbazol	25 b)	$1{,}4 \cdot 10^6$ b)	22 b)	$1{,}6 \cdot 10^6$ b)	29
	N-Methyl-Naphtho-[2',3';2,3]-carbazol	15 b)	$1{,}6 \cdot 10^6$ b)	15 a)	$1{,}6 \cdot 10^6$ a)	42

Meßgenauigkeit: a) ± 10 %; b) ± 20 %; c) ± 30 %; d) ± 40 %; e) ± 50 %

2. Fehlerbetrachtung

Fehlerquellen, wie Streulicht in und an der Probe, Sauerstofflöschung und photochemische Zersetzung konnten bei sorgfältigem Messen weitgehend vermieden werden und brauchten somit hier nicht berücksichtigt werden.

Das Falschlicht, das durch Streuung an optischen Flächen im Monochromator entsteht, war klein, und seine Wirkung bei der spektralphotometrischen Messung ergab einen Falschlichtanteil des Photostromes von kleiner als 1 %.

Die Fluoreszenzintensität der durch Selbstabsorption angeregten Moleküle war vernachlässigbar, da in hoch verdünnten Lösungen gearbeitet wurde. Weiterhin wurde eine solche Fluoreszenzschlüsselbande ausgewählt, die außerhalb des Bereiches lag, in welchem Reabsorption auftreten konnte.

Nicht dagegen zu vermeiden ist der Fehler, der durch die Ungenauigkeit der Brechungsindices der Lösungen im Wellenlängenbereich der Fluoreszenz auftritt, da die Brechungsindices von Lösungsmittel und Löschsubstanz nur bei einer Wellenlänge bestimmt wurden. Der Absolutfehler wurde auf $\pm$ 5 % abgeschätzt.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Fluoreszenzabklingzeitmessung wurden Lebensdauern von Substanzen gemessen, deren Werte aus der Literatur sehr gut bekannt sind. Die Abweichungen zu den Literaturwerten sind kleiner als 5 % für $\tau_F^o \geq 10$ nsec, und für $\tau_F^o \leq 10$ nsec kleiner als 20 %.

Die Reproduzierbarkeit bei Abklingzeitmessungen von 3-5 Meß-

werten für eine Probe liegt bei ± 10 % für $\tau_F^o \leq 5$ nsec und für $\tau_F^o \geq 5$ nsec bei ± 5 %.

Da die Messung und der Vergleich von Fluoreszenzintensitäten verschiedener, stark verdünnter Proben sehr empfindlich gegenüber systematischen und statistischen Fehlern (z.B. innerer Filtereffekt und Konzentrationsschwankungen) im Gegensatz zur Abklingzeitmessung sind, liegt deshalb der Reproduzierbarkeitsfehler bei dieser Meßmethode deutlich höher (± 10 % - ± 30 %).

Die durch Messung von Fluoreszenzintensitäten und Fluoreszenzlebensdauern bestimmten Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$ lassen sich bei den schwer löschbaren Substanzen mit einer extrapolierten Halbwertslöschkonzentration >100 Mol/l nur mit relativ großem Fehler (max. ± 50 %) oder durch eine obere Grenze angeben.

Da bei dem sehr kurzwellig absorbierenden Naphthalin die Messung der Fluoreszenzlebensdauer aus apparativen Gründen erschwert und die der Fluoreszenzintensität wegen des inneren Filtereffekts verfälscht ist, läßt sich die Halbwertslöschkonzentration hier nur mit einer Genauigkeit von ± 50 % angeben.

Für das Pentaphen wurde eine, wie aus Tabelle 4 ersichtlich, für Phene lange Abklingzeit gemessen, und im Widerspruch dazu ist ein für den ^1L_b-Übergang des Pentaphens großer Extinktionskoeffizient bekannt [16 g]. Deshalb bestehen Zweifel an der Verläßlichkeit der für Pentaphen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_q, und dieser Wert kann nicht authentisch sein für die Verbindungsklasse der Phene.

3. Diskussion der Meßergebnisse

3.1 Strahlungslose Übergänge

Angenommen, ein Molekül befindet sich zunächst in einer angeregten Elektronenzustand Ψ_m und habe die Schwingungswellenfunktion χ_{lm}. Dann hängt die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang in einen anderen Elektronenzustand Ψ_n mit der Schwingungsfunktion χ_{un} von der Größe des Störmatrixelements $\langle \Psi_m \chi_{lm} | \mathcal{H}' | \Psi_n \chi_{un} \rangle$ ab, wobei $\mathcal{H}'$ der Hamilton-Operator der Störung ist. Das Matrixelement ist nur dann groß (genau wie bei einem Strahlungsübergang), wenn das Schwingungs-Überlappungsintegral [28b]

$$S_{un,lm} = \int \chi_{un}(q) \; \chi_{lm}(q) \; dq \qquad (54)$$

groß ist. Bei vorgegebenem Abstand der beiden Schwingungsfunktionen $\chi_{un}(q)$ und $\chi_{lm}(q)$ als Funktion der Schwingungskoordinaten q ist der strahlungslose Übergang um so schneller, je größer das Überlappungsintegral $S_{un,lm}$ ist. Ist zum Beispiel χ_{lm} ein tiefes Schwingungsniveau und χ_{un} ein hohes Schwingungsniveau, dann ist die Überlappung im allgemeinen gering. Je größer der Abstand der beiden Elektronenzustände, um so kleiner ist also die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen ihnen, da χ_{un} um so höher angeregt sein muß, je größer der Abstand der beiden Elektronenzustände ist [21,58,59]. Für die Häufigkeit eines strahlungslosen Übergangs ist somit die entscheidende Größe die Energiedifferenz ΔE der beiden kombinierenden Elektronenzustände Ψ_n und Ψ_m.

So konnte SIEBRAND [60] anhand experimenteller Daten einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der strahlungslosen Desaktivierungshäufigkeit k'_{isc} aus dem niedrigsten Triplettzustand T_1 zum Grundzustand S_o und dem dabei zu überwindenden Energieabstand

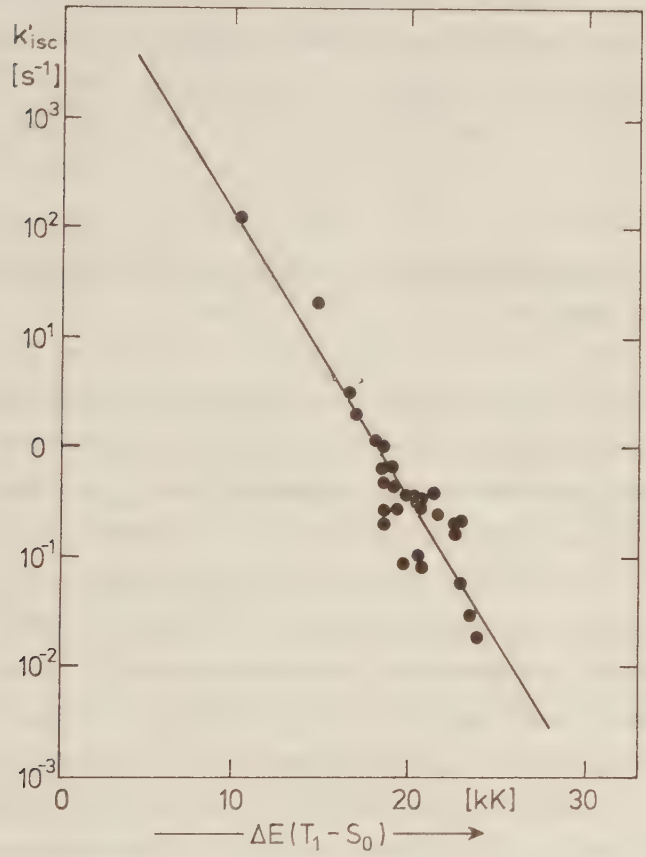


Abb. 13 Zusammenhang zwischen der Interkombinationsrate k'_{isc} $T_1 \rightsquigarrow S_o$ und der Triplettenergie $\Delta E(T_1 - S_o)$ für aromatische Kohlenwasserstoffe

aufzeigen (siehe Abb. 13). Die Daten für das Diagramm wurden aus der Tabelle in [61] entnommen.

Da bei diesem Vorgang Elektronenanregungsenergie in Schwingungsanregungsenergie umgewandelt werden muß, ist es plausibel [20,62,63] und in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen [21,22], daß die Rate des $T_1 \rightsquigarrow S_o$ - Überganges umso kleiner, je größer der Betrag der dabei umzuwandelnden Energie ist.

3.2 Korrelation zwischen Löschverhalten und Termschema aromatischer Systeme

Allgemein wird die Löschung der Fluoreszenz von Aromaten im äußeren Schweratomeffekt auf eine Erhöhung der Interkombination zwischen dem fluoreszenzfähigen Singlettzustand S_1 und Triplettzuständen zurückgeführt. Wie MEDINGER und WILKINSON experimentell zeigen konnten [13], führt die strahlungslose Desaktivierung des fluoreszenzfähigen S_1-Zustandes im äußeren Schweratomeffekt zum spektroskopisch nachweisbaren niedrigsten Zustand T_1 des Triplett-Systems. Dabei wurde als weiteres wichtiges Ergebnis gefunden, daß der S_1-Zustand in dem Maße entleert wie der T_1-Zustand besetzt wird. Aus diesen Beobachtungen wird allgemein abgeleitet, daß die strahlungslose Desaktivierung des fluoreszenzfähigen Singlett-Zustandes S_1 im äußeren Schweratomeffekt ausschließlich durch Interkombination erfolgt und damit die Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratomeffekt ein generelles Phänomen ist [16c,64]. Jedoch gibt es überraschenderweise eine Reihe von aromatischen und hetero-aromatischen Systemen, deren Fluoreszenz selbst bei

sehr hohen Löscher-Konzentrationen (Jodalkane ≥10 Mol/l) nur unwesentlich gelöscht wird. So liegen die in Tabelle 4 zusammengestellten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen durch 1-Jodpropan in einem Bereich von mehr als 5 Zehnerpotenzen, wobei für Substanzen von ähnlichem Bauprinzip sehr unterschiedliches Löschverhalten beobachtet wird. Wie in Kapitel V.3.1 bereits erläutert wurde, ist aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen bekannt, daß die Häufigkeit von strahlungslosen Interkombinationen $T_1 \rightsquigarrow S_o$ mit zunehmendem Abstand der schwingungslosen Terme der Singlett- und Triplettzustände abnimmt (siehe Abb. 13). Sowohl bei der strahlungslosen Desaktivierung des T_1-Zustandes als auch bei der strahlungslosen Desaktivierung des S_1-Zustandes im äußeren Schweratomeffekt handelt es sich um analoge spin-verbotene Prozesse. Versuchsweise wurde in Abbildung 14 im logarithmischen Maßstab die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung aus Tabelle 4 als Maß für die Häufigkeit der strahlungslosen Interkombinationen k_{isc} gegen die Energiedifferenz $\Delta E(S_1 - T_1)$ aus Tabelle 5 aufgetragen. Die energetische Lage der T_1-Werte sind aus Phosphoreszenz- resp. $S_o - T_1$ -Absorptionsmessungen meist gut bekannt und wurden der Literatur entnommen [16d] oder nach bekannten Regeln abgeschätzt [55b] (siehe hierzu Fußnoten der Tabelle 5). Die durch allgemeine Gesetzmäßigkeiten abgeschätzten Energieintervalle $\Delta E(S_1 - T_1)$ sind in den Abbildungen durch horizontale Balken symbolisiert.

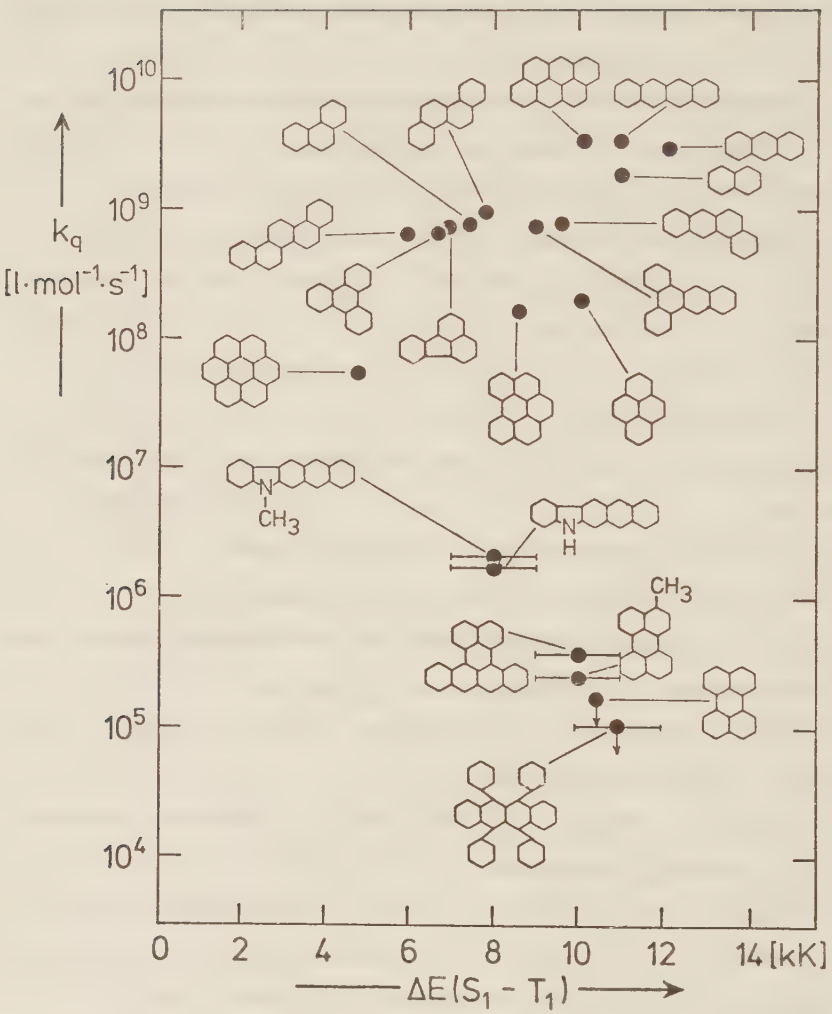


Abb. 14 Logarithmus der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung in Abhängigkeit von der Energiedifferenz $\Delta E(S_1 - T_1)$. Lösungsmittel Benzol, Löschsubstanz 1-Jodpropan, Temperatur 22°C

Tabelle 5 Singlett-Triplett-Energieaufspaltung $\Delta E(S_1 - T_1)$ verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen

Substanz	$\Delta E(S_1 - T_1)$ [kK]	Substanz	$\Delta E(S_1 - T_1)$ [kK]
Naphthalin	10,9 [16d]	Picen	5,8 [16d]
Anthracen	12,0 [16d]	1,2;3,4-Dibenz-anthracen	8,9 [16d]
Tetracen	10,9 [16d]	Fluoranthen	6,8 [16d]
Phenanthren	7,3 [16d]	Anthanthren	10 a)
1,2-Benz-anthracen	9,5 [16d]	Pyren	10,0 [16d]
Pentaphen	6,6 [16d]	1,12-Benz-perylen	8,5 [16d]
Chrysen	7,7 [16d]	Coronen	4,7 [16d]
Triphenylen	6,6 [16d]	Rubren	10,9 b)

Tabelle 5 Singlett-Triplett-Energieaufspaltung ΔE verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen (Fortsetzung)

Substanz	$\Delta E(S_1 - T_1)$ [kK]	Substanz	$\Delta E(S_1 - T_1)$ [kK]
Perylen	10,4 [16d]	1,2;5,6-Dibenz-perylen	10 a)
3-Methyl-perylen	10 a)	Naphtho[2',3';2,3]-carbazol	8 c)
2-Naphthyl-3-perylenyl-methan	10,4 d)	N-Methyl-Naphtho[2',3';2,3]-carbazol	8 c)

a) Nach allgemein gültigen Regeln der konstanten $^1L_a - {}^3L_a$ - Energieaufspaltung an aromatischen Kohlenwasserstoffen mit drei und mehr Ringen von ~10 kK abgeschätzt [55b].

b) Die Energiedifferenz des Rubrens wurde gleich der des Tetracens [16d] angenommen.

c) Abgeschätzt aufgrund der Analogie in den Absorptions- und Phosphoreszenzspektren zwischen Carbazolen und den Benzologen des Phenanthrens [55b], wonach die $^1L_a - {}^3L_a$ - Energieaufspaltung der Carbazole ca. 8 kK beträgt.

d) Die Energiedifferenz des 2-Naphthyl-3-perylenyl-methans wurde gleich der des Perylens [16d] angenommen.

Offensichtlich besteht zwischen den bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für den Fluoreszenzlöschprozeß und diesem Energieabstand $S_1 - T_1$ kein allgemein gültiger Zusammenhang.

Zwischen der strahlungslosen Desaktivierung von S_1 und T_1 besteht folgender prinzipielle Unterschied: Da zwischen T_1 und dem Grundzustand S_o keine weiteren Elektronenanregungszustände liegen können, muß die Desaktivierung von T_1 direkt zum Elektronen-Grundzustand erfolgen. Im Gegensatz dazu können zwischen S_1 und T_1 höhere Elektronenzustände des Triplett-Systems liegen [65 - 69]. Damit ergibt sich die Möglichkeit, daß die Desaktivierung des S_1-Zustandes zunächst in einen höheren Triplettzustand und von dort in einem spin-erlaubten Prozeß sehr schnell (10^{-11}- 10^{-14} sec) in den niedrigsten Zustand T_1 des Triplett-Systems erfolgt.

In den meisten Fällen sind solche höheren Triplettzustände unterhalb S_1 experimentell nicht bekannt. Nur für Naphthalin, Anthracen und Tetracen kenntman die Lage von angeregten Triplettzuständen wenig unterhalb von S_1 [70a]. Mit diesen Daten aus den Tabellen 5 und 6 sind in Abbildung 15 im logarithmischen Maßstab

Tabelle 6 Singlett-Triplett-Energieaufspaltung $\Delta E(S_1 - T_2)$ einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe

Substanz	$\Delta E(S_1 - T_2)$ [kK]
Naphthalin	1,4 [70a]
Anthracen	0,75 [70a]
Tetracen	0,5 [70a]

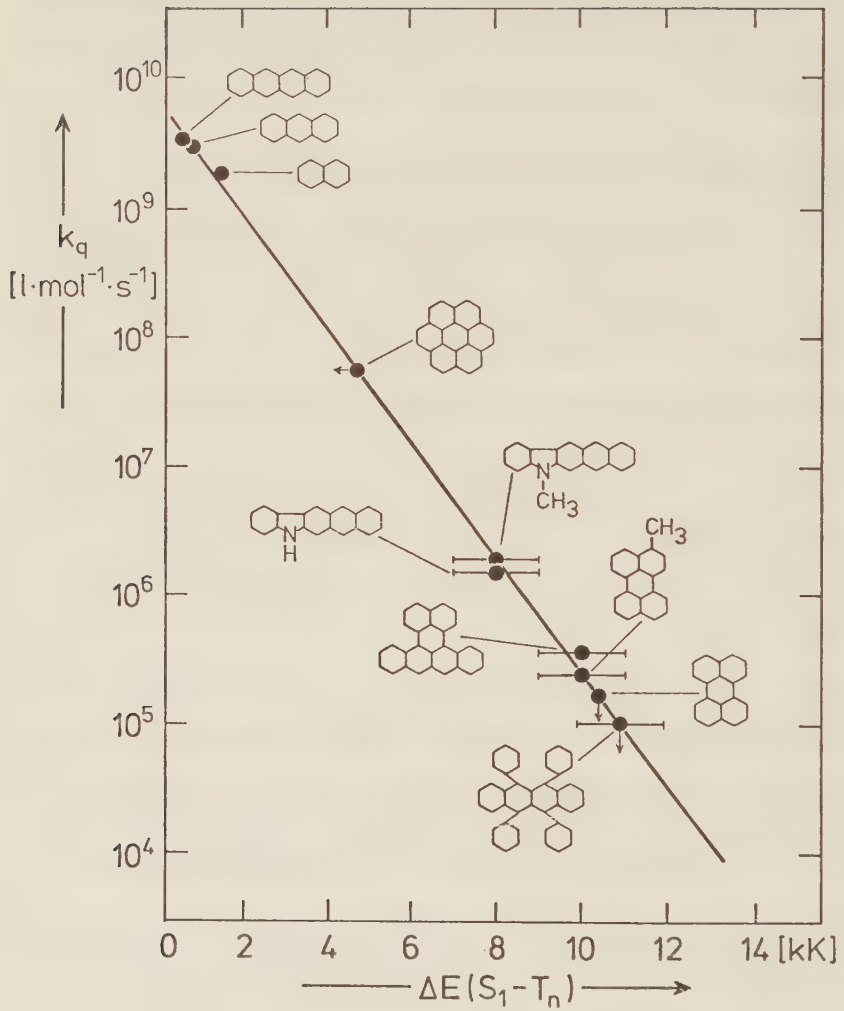


Abb. 15 Logarithmus der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q in Abhängigkeit von der Energiedifferenz $\Delta E(S_1 - T_n)$ zwischen dem S_1- und nächst niedrigerem Triplett-Zustand T_n. Lösungsmittel Benzol, Löschsubstanz 1-Jodpropan, Temperatur 22°C

die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q gegen den Abstand von S_1 zum nächst benachbarten, tiefer liegenden Triplettzustand T_n aufgetragen. Für die schwerlöschbaren Verbindungen wird hier angenommen, daß es sich bei dem gegenüber S_1 nächst niedrigeren Triplettzustand um den T_1-Zustand handelt, d.h., daß zwischen T_1 und S_1 keine weiteren Triplett-Zustände liegen. Eine Begründung hierfür wird aus dem Termschema der Singlettzustände und mit der Annahme eines ungefähr gleich großen Energieabstandes zwischen Singlett- und Triplettzuständen gleicher Konfiguration gegeben [71].

Als Beispiel sind in Abbildung 16 die Termschemata für ein schwerlöschbares System (Perylen) und ein leichtlöschbares System (Naphthalin) dargestellt. Bekanntlich beträgt die Singlett-Triplett-Aufspaltung für die L_a-Terme, (Klassifikation der Absorptionsbanden nach PLATT [72,73], wonach die Elektronenbanden verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Vergleich der Übergangsdichten untereinander korreliert werden) bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mehr als 3 Ringen nahezu konstant 10 kK [55b], auch in den Fällen, in denen der niedrigste Singlettzustand ein L_b-Zustand ist. Die Singlett-Triplett-Aufspaltung der L_b-Terme ist sicherlich kleiner (Null in gewissen MO-Modellen) [65,74]. Im Perylen liegt der ^1L_b-Zustand sehr weit (11,2 kK) über dem niedrigsten Singlettzustand ^1L_a, wie man dem Absorptionsspektrum entnehmen kann (siehe hierzu auch Tabelle 7), so daß der entsprechende ^3L_b-Zustand sicher über ^1L_a liegt.

In Tabelle 7 sind die Termlagen (^1L_a, ^1L_b), Extinktionskoeffizienten ε und die Energieabstände $\Delta E(^1L_b - {}^1L_a)$ typischer schwerlöschbarer Systeme zusammengestellt (Konzentrationen $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l und $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in n-Pentan bei Raumtemperatur).

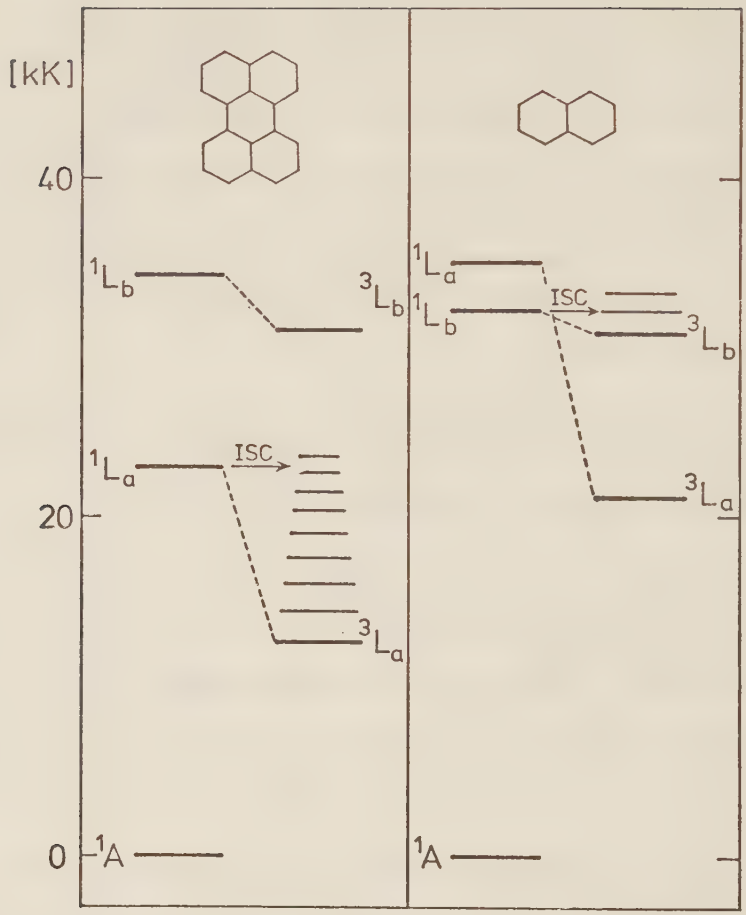
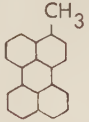


Abb. 16 Termschemata von Perylen und Naphthalin [16d,70a].

Die Lage des ^3L_b-Zustandes von Perylen wurde mit einer ^1L_b - ^3L_b - Aufspaltung von 3,5 kK für perikondensierte Systeme abgeschätzt

Tabelle 7 Charakteristische Absorptionsdaten von schwerlöschbaren Systemen

Formel	Substanz	^1L_a-Konfiguration [kK]	$\epsilon[l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$	^1L_b-Konfiguration [kK]	$\epsilon[l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$	Energieabstand $\Delta E(^1L_b - ^1L_a)$ [kK]
	Rubren	19,0	8 600	25,8 27,3	700 840	6,8
	Perylen	23,0	39 000	34,2 35,0 35,8	1 400 1 500 2 100	11,2
	3-Methyl-perylen	22,7	38 000	34,0 35,7 37,6	1 500 2 300 8 700	11,3
	1,2;5,6-Dibenz-perylen	16,5	28 000	23,4 23,8 24,9	740 740 810	6,9

Da die zur ^1L_b - Konfiguration gehörenden Energielagen der Schwingungsbanden und deren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ in der Literatur noch nicht beschrieben sind, wurden diese in Tabelle 7 neben der längstwelligen Absorptionsbande mitangegeben.

Als Beispiel ist in Abbildung 17 ein charakteristisches Absorptionsspektrum für ein schwerlöschbares System (3-Methyl-perylen) dargestellt.

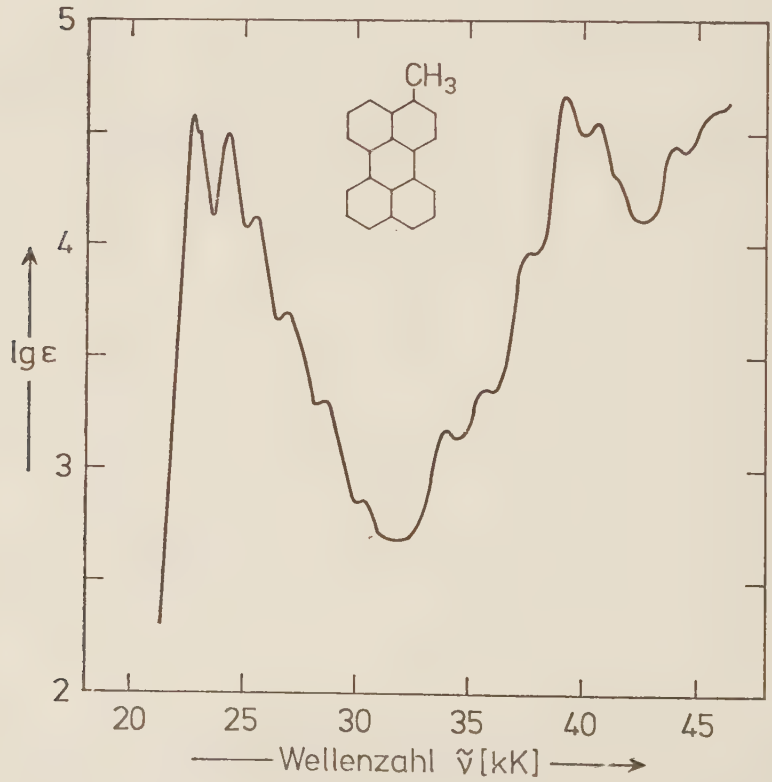


Abb. 17 Absorptionsspektrum von 3-Methyl-perylen in n-Pentan bei Raumtemperatur

Unterhalb des S_1-Zustandes konnten beim Perylen mit Hilfe der Triplett-Triplett-Absorptionsspektroskopie keine höheren Triplett-Terme gefunden werden [75]. Wenn dies auch kein schlüssiger Beweis für das Fehlen eines solchen Triplettzustandes ist, da die Oszillatorenstärke für den Übergang $T_1 \longrightarrow T_2$ sehr klein sein könnte, so wird das durch semiempirische Rechnungen von ORLOFF [66] bestätigt, daß beim Perylen unterhalb S_1 kein höherer Triplettzustand vorhanden ist.

Andererseits liegt in solchen Systemen, in denen der niedrigste Singlettzustand S_1 ein L_b-Zustand ist (z.B. Naphthalin), der zugehörige Triplett-Term ^3L_b zwischen dem S_1- und T_1-Zustand (siehe hierzu Abb. 16). Dies sollte auch in den Fällen zutreffen, in denen sich der ^1L_b -Zustand nur wenig oberhalb des ^1L_a -Niveaus befindet (~ 1 kK), wobei der zum ^1L_b -Zustand zugehörige Triplett-Term ^3L_b dann unterhalb des ^1L_a -Zustandes liegt. Beispiele hierfür sind in dieser Arbeit Anthracen und Tetracen aus der Reihe der Acene und Anthanthren als Vertreter für perikondensierte Systeme.

In Übereinstimmung mit dem hier beschriebenen Modell findet man in all den Fällen, in denen der niedrigste Singlettzustand ein ^1L_b -Term ist, oder in denen der ^1L_b -Term kurz oberhalb des ^1L_a -Zustandes liegt, ohne Ausnahme große Geschwindigkeitskonstanten für den Löschprozeß, während in den Fällen, in denen ^1L_b wesentlich über ^1L_a liegt ($\Delta E(^1L_b - {}^1L_a) > 5$ kK; vergleiche mit Tabelle 7, S. 99), um mehrere Zehnerpotenzen kleinere Geschwindigkeitskonstanten k_q für die strahlungslose Desaktivierung gemessen werden (siehe Tabelle 4 und Abb. 15).

In den beiden genannten Fällen guter Löschbarkeit werden die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten näherungsweise in 3 Bereichen beobachtet:

I.	$k_q \sim 3 \cdot 10^9$	$[l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$	für Acene
II.	$k_q \sim 8 \cdot 10^8$	$[l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$	für Phene
III.	$k_q \sim 1 \cdot 10^8$	$[l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}]$	für perikondensierte Systeme

Unter Zugrundelegung des in dieser Arbeit entwickelten Modells, wonach die Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlöschung im wesentlichen durch den Energieabstand der interkombinierenden Singlett- und Triplett-Terme bestimmt ist, muß man annehmen, daß die Singlett-Triplett-Aufspaltung der L_b-Konfiguration für diese drei Klassen von Verbindungen jeweils nahezu gleich ist:

I.	$\Delta E(^1L_b - {}^3L_b)$	$\sim 1{,}5$ kK	für Acene
II.	$\Delta E(^1L_b - {}^3L_b)$	~ 2 kK	für Phene
III.	$\Delta E(^1L_b - {}^3L_b)$	$\sim 3 - 4$ kK	für perikondensierte Verbindungen

Die Annahme in diesem Modell der Fluoreszenzlöschung, daß in relativ geringem Abstand zu den ^1L_b -Termen höhere Triplett-Terme liegen, stimmt mit den SCF-MO-Rechnungen von ORLOFF [66] überein. Danach liegt unterhalb des ^1L_b -Terms ein Triplett-Term in einem Abstand von 1 - 3 kK und unabhängig davon, wie groß der Abstand der Singlett-^1L_a- und -^1L_b -Terme zueinander ist.
Lediglich das 3,4-Benzpyren bildet eine Ausnahme in den ORLOFF'schen Rechnungen. Da dieses Molekül einen Singlett-L_b als niedrigsten Singlett-Anregungszustand besitzt, sollte sich zumindest der ^3L_b -Triplettzustand zwischen S_1 und T_1 befinden [76]. Nach dem

Modell dieser vorliegenden Arbeit muß der ^3L_b -Term ca. 6,5 kK über T_1 liegen.

Daß an aromatischen Kohlenwasserstoffen die Singlett-Triplett-Energieaufspaltung für L_b-Terme sicherlich kleiner ist als die der L_a-Terme, zeigt sich darin, daß auch in all den Fällen, in denen S_1 ein L_b-Zustand ist, der niedrigste Triplett T_1 ein L_a-Zustand ist [16e,77]. Ein ausgeprägter Fall ist Coronen, aus dessen experimentell bekanntem ^1L_b - ^3L_a -Abstand von 4,7 kK folgt, daß der Maximalwert für die S-T-Aufspaltung des L_b-Zustandes kleiner als ca. 5 kK sein muß.
Wegen des besonders kleinen S_1-T_1(^1L_b - ^3L_a)-Abstandes (4,7 kK) beim Coronen ist anzunehmen [78], daß in diesem Fall der ^3L_b - und ^3L_a -Zustand nahezu energiegleich sind. In Abb. 15 ist deshalb für Coronen der spektroskopisch bekannte T_1-Wert benutzt worden, um eine obere Grenze für den Wert von S_1-T_n festzulegen.

Vorerst nicht berücksichtigt sind die Fälle, in denen der ^1L_b - wenig ($\sim$3 kK) über dem ^1L_a -Term liegt und der damit zugehörige ^3L_b -Triplett vermutlich kurz oberhalb S_1 ($\cong {}^1L_a$) liegt. In diesem Fall kann bei der Schweratom-induzierten Fluoreszenzlöschung eine thermische Aktivierung zu dem höheren Triplett-Zustand ^3L_b erfolgen, wie dies für die strahlungslose Desaktivierung der S_1-Zustände der 9- und 9,10-substituierten Anthracene der Fall ist [79-82].

3.3 Modell und Theorie

Die bekannte Beobachtung, daß die Fluoreszenz von π-Elektronensystemen in fluider Phase durch eine Komponente des Lösungsmittels mit einem Element hoher Kernladungszahl gelöscht wird ("äußerer Schweratomeffekt"), führt man auf eine strahlungslose Desaktivierung des fluoreszenzfähigen Singlett-Zustandes S_1 durch Lockerung des Interkombinationsverbotes [6,2e] und Besetzung des Triplett-Zustandes T_1 [13] zurück. Aus dieser Beobachtung wird allgemein abgeleitet, daß die Fluoreszenzlöschung von π-Elektronensystemen im äußeren Schweratomeffekt ein generelles Phänomen ist, d.h., es ist für eine Fluoreszenzlöschung nur die Anwesenheit eines Atoms hoher Kernladungszahl im Lösungsmittel erforderlich. Daß dies nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratomeffekt sein kann, zeigt diese Arbeit, da es eine Reihe mehrkerniger aromatischer und heteroaromatischer Systeme gibt, deren Fluoreszenz selbst im reinen Schweratom-Lösungsmittel (Jodalkan) praktisch nicht gelöscht wird.

Diese Beobachtungen führen jetzt zur Entwicklung eines Modells der Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratomeffekt, das über die bisherigen, allgemein in der Literatur beschriebenen Vorstellungen hinausführt. Dieses Modell beschreibt einen Zusammenhang zwischen dem Termschema und dem Fluoreszenzlöschverhalten aromatischer π-Elektronensysteme und macht Aussagen über die Energie gewisser niedrig angeregter Triplett-Zustände:

I. Das in dieser Arbeit quantitativ untersuchte, stark unterschiedliche Löschverhalten von fluoreszenzfähigen Molekülen

durch Schweratome des Lösungsmittels wird auf die relative Lage der Triplettzustände zum S_1-Zustand und eine primäre Desaktivierung in den nächst niedrigeren T_n-Zustand zurückgeführt. Je nach Termschema kann es sich bei dem hier als T_n bezeichneten Zustand um den niedrigsten (T_1) oder einen höheren Zustand des Triplett-Systems handeln.

II. In allen Fällen, in denen der niedrigste Anregungszustand ein ^1L_b -Zustand ist, findet man große Geschwindigkeitskonstanten k_q der bimolekularen Löschreaktion (in der Größenordnung diffusionskontrollierter Reaktionen). Für diese Moleküle mit einem niedrigsten ^1L_b -Anregungszustand liegt in relativ geringem Abstand ($\sim$ 2 kK) der zugehörige Triplett-Term ^3L_b, so daß bei Störung durch ein Schweratom des Lösungsmittels die Interkombination primär zu dem höheren Triplett-Zustand ^3L_b und erst von dort in einem spin-erlaubten Prozeß zum Zustand T_1 ($\equiv$ ^3L_a) erfolgt.

III. Für Moleküle, in denen der Zustand ^1L_b wesentlich über ^1L_a liegt ($\Delta E(^1L_b - {}^1L_a) > 5$ kK), werden um mehrere Zehnerpotenzen kleinere Geschwindigkeitskonstanten k_q als Maß für die strahlungslose Desaktivierung gemessen. In diesen Fällen befindet sich der höhere Triplettzustand ($\equiv$ ^3L_b) um $>$ 3 kK über S_1 ($\equiv$ ^1L_a), so daß die strahlungslose Interkombination durch die somit entstandene große Energielücke $S_1 - T_1$ $\sim$ 10 kK behindert ist.

IV. Für diejenigen Fälle, in denen experimentelle $S_1 - T_n$-Abstände bekannt oder mit Sicherheit abzuschätzen sind, er-

gibt sich eine gute Korrelation zwischen der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung und dem Energieabstand $\Delta E(S_1 - T_n)$, wobei die Geschwindigkeitskonstanten exponentiell mit zunehmender Energiedifferenz der interkombinierenden Terme abnehmen (siehe Abb. 15).

Somit fordert das hier beschriebene Modell der Fluoreszenzlöschung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe im äußeren Schweratomeffekt - neben der Anwesenheit eines Schweratom-Störers - für eine effektive Fluoreszenzlöschung einen genügend kleinen Energieabstand $\Delta E(S_1 - T_n)$ zwischen dem fluoreszenzfähigen niedrigsten Singlett-Anregungszustand S_1 und dem nächst benachbarten, tiefer liegenden Triplettzustand T_n. Da bei dem Interkombinationsübergang zwischen diesen Termen, der zur strahlungslosen Desaktivierung des fluoreszenzfähigen Zustandes führt, Elektronenanregungsenergie in Schwingungsanregungsenergie umgewandelt werden muß, kann dieser Übergang als Folge intramolekularer Wechselwirkungen der Schwingungszustände behandelt und mit zeitabhängiger Störungstheorie beschrieben werden [21,83,84]. Eine solche intramolekulare Störung, welche Anfangs- und Endzustand koppelt, bedeutet den Zusammenbruch der BORN-OPPENHEIMER-Näherung [16f,70b], da diese Näherung im wesentlichen nur dann gilt, wenn die elektronische Wellenfunktion $\Theta_i(r,q)$ keine schnell veränderliche Funktion der Schwingungskoordinaten q ist.
Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung besagt, daß die Wellenfunktion eines Zustandes Ψ_i in das Produkt einer elektronischen und einer vibronischen Wellenfunktion separierbar ist:

$$\Psi_i = \Theta_i \cdot \chi_i(E) \qquad (55)$$

Θ_i : elektronische Wellenfunktion

$\chi_i(E)$: vibronische Wellenfunktion

E : Schwingungsenergie im Zustand Ψ_i

Der Anfangszustand des Moleküls mit der elektronischen Energie E_m sei durch $\Theta_m \cdot \chi_m(O)$, einer Energieeigenfunktion der BORN-OPPENHEIMER-Näherung, beschrieben. Geht man über diese Näherung hinaus, so erhält man ein nicht verschwindendes Matrixelement [70b]

$$H_{nm} = \langle \Theta_n \cdot \chi_n(E) \mid J_N \mid \Theta_m \cdot \chi_m(O) \rangle \qquad (56),$$

das den Anfangszustand Ψ_m mit einem Zustand Ψ_n (mit der elektronischen Energie $E_n < E_m$) koppelt. Hierbei ist J_N der Operator für die kinetische Energie der Kerne. Wird $E \simeq E_m - E_n$, so ist H_{nm} nicht mehr vernachlässigbar; es kommt zu einem strahlungslosen Übergang zwischen den Zuständen Ψ_m und Ψ_n. Wird die Schwingungsenergie rasch genug von der Umgebung abgeleitet, so ist der Prozess irreversibel.

Für mehratomige Moleküle gibt es eine Vielzahl von Zuständen Ψ_i, die ein quasi-Kontinuum von Zuständen mit der Dichte ϱ_E bilden. Durch zeitabhängige Störungstheorie erhält man für die Wahrscheinlichkeit eines Überganges gleicher Multiplizität pro Zeiteinheit k_{nm} [21]:

$$k_{nm} = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \varrho_E \cdot |H_{nm}|^2 \qquad (57)$$

H_{nm} kann in einen elektronischen Term und einen Schwingungsanteil zerlegt werden, und man erhält:

$$H_{nm} = \langle \chi_n(E) \mid J_{nm} \mid \chi_m(O) \rangle \qquad (58)$$

$$J_{nm} = \langle \Theta_n \mid J_N \mid \Theta_m \rangle \qquad (59)$$

Damit erhält Gleichung (57) die Form

$$k_{nm} = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \varrho_E \cdot J_{nm}^2 \cdot \hat{F} = P \cdot C_{nm} \cdot \hat{F} \qquad (60),$$

wobei P einen Faktor für die Dichte von Zuständen symbolisiert:

$$P = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \varrho_E \qquad (61)$$

ϱ_E selber wird definiert als die reziproke Breite eines einzelnen Schwingungsniveaus (Zustandsdichte).
C_{nm} ist der elektronische Faktor

$$C_{nm} = \left| \langle \Theta_n \mid J_N \mid \Theta_m \rangle \right|^2 = J_{nm}^2 \qquad (62),$$

und $\hat{F}$ der FRANK-CONDON-Faktor, der die Überlappung der Schwingungswellenfunktionen des Endzustandes $\chi_n(E)$ mit denen des Ausgangszustandes $\chi_m(O)$ beschreibt (siehe Gleichung (54)). Da im allgemeinen Fall jedoch N Normalschwingungen zu berücksichtigen sind und die Gesamtwellenfunktion das Produkt der Wellenfunktionen für jede Normalschwingung ist, gilt somit für den FRANK-CONDON-Faktor:

$$\hat{F} = \sum_{P} P \left[\prod_{i=1}^{N} \left| \langle \chi_{n,i}(v_i) | \chi_{m,i}(0) \rangle \right| \right]^2 \qquad (63)$$

Hierbei sind $\chi_{n,i}$ und $\chi_{m,i}$ die Wellenfunktionen der i-ten Normalschwingung des End- und Ausgangszustandes und v_i die zugehörige Schwingungsquantenzahl. Der Operator $\sum_{P} P$ permutiert die Schwingungsquantenzahl v_i für N verschiedene Normalschwingungen.

Für die Entwicklung des FRANK-CONDON-Faktors in Abhängigkeit der Schwingungsenergie E (welche näherungsweise gleich der Energiedifferenz ΔE der beiden kombinierenden Elektronenzustände Θ_n und Θ_m ist) erhält SIEBRAND [61] folgende Beziehung:

$$\hat{F} \propto \exp\left(-\Delta E / \bar{h} \cdot \omega_n \right) \qquad (64)$$

Nach Gleichung (64) ist damit der FRANK-CONDON-Faktor ausschließlich abhängig von der Größe der Energiedifferenz der beiden korrelierenden Elektronenzustände Θ_n und Θ_m und der Art der Schwingung ω_n des Moleküls im Endzustand.

Wendet man Gleichung (60) auf die strahlungslose Interkombination k_{isc} vom fluoreszenzfähigen Singlettzustand S_1 zum nächst benachbarten, tiefer liegenden Triplettzustand T_n an, so ergibt sich der Ausdruck

$$k_{isc}(S_1 \rightsquigarrow T_n) = P(T_n) \cdot C(T_n) \cdot \hat{F}(T_n) \qquad (65),$$

wobei $P(T_n)$ den Faktor für die Zustandsdichte bedeutet, $C(T_n)$ den elektronischen Faktor und $\hat{F}(T_n)$ den FRANK-CONDON-Faktor. Der

elektronische Faktor $C(T_n)$ beinhaltet für Interkombinationsprozesse zwei Störoperatoren [70c], nämlich den Spin-Bahn-Operator $\mathcal{H}_{SO}$ (siehe Kap. II.2) und den Operator J_N für die kinetische Energie der Kerne (siehe Gleichungen (56) und (59)).

Experimentell kann im allgemeinen die Interkombinationsrate aus der Triplettquantenausbeute ϕ_T^o und der Abklingdauer τ_F^o des emittierenden Singlettzustandes S_1 bestimmt werden [16e]:

$$k_{isc} = \frac{\phi_T^o}{\tau_F^o} \tag{66}$$

Da für unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe die Ausbeute der strahlungslosen Desaktivierung (internal conversion)

$$\phi_{IC}^o = \frac{k_{ic}}{k_{ic} + k_f + k_{isc}} \tag{67}$$

vernachlässigbar klein ist [5h], gilt für diese Systeme die angenäherte Beziehung [16e]:

$$\phi_F^o + \phi_T^o = 1 \tag{68}$$

Wie MEDINGER und WILKINSON [13] nachweisen konnten, gilt die Beziehung (68) insbesondere in Anwesenheit der hier verwandten Schweratom-Löschsubstanzen (Halogenalkane):

$$\phi_F + \phi_T = 1 \tag{69}$$

Das bedeutet, daß der erste angeregte Singlettzustand S_1 dieser aromatischer Systeme nur durch Fluoreszenz und Interkombination in den Triplettzustand desaktiviert wird. Es kann somit die einfach meßbare Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlöschung als Maß für die Interkombinationsrate k_{isc} verwendet werden und damit wird die folgende Beziehung postuliert:

$$k_q = a \cdot P(T_n) \cdot C(T_n) \cdot \hat{F}(T_n) \qquad (70)$$

a = Proportionalitätskonstante

Wird jetzt die Annahme gemacht, daß das Produkt $P(T_n) \cdot C(T_n)$ konstant sei für die Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe, so ist die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlöschung als Maß der Interkombinationshäufigkeit ausschließlich bestimmt durch den FRANK-CONDON-Faktor $\hat{F}(T_n)$.

Diese Annahme ist aus folgenden Gründen berechtigt:

1) Der Parameter ϱ_E $(= \frac{h}{4\pi^2} \cdot P)$ ist definiert als reziproke Breite eines einzelnen Schwingungsniveaus [59]. Es wurde gefunden, daß in aromatischen Kohlenwasserstoffen die maßgebliche Schwingungsart, welche die strahlungslose Häufigkeit bestimmt, vom gleichen Typ ist [85], so daß unter gleichen äußeren Bedingungen wie Lösungsmittel und Temperatur der Faktor $P(T_n)$ konstant ist. Die Summation über alle Schwingungszustände des Endzustandes, deren Energie gleich ist der des Ausgangszustandes innerhalb $\pm \varrho_E$

$$\sum v_i \cdot \bar{h} \cdot \omega_{n,i} = \Delta E(S_1 - T_n) \pm \varrho_E/2 \qquad (71),$$

ist im FRANK-CONDON-Faktor enthalten (Gl. (63), Seite 109).

2) Ein weiteres Argument für den weitgehend konstanten Wert des elektronischen Faktors $C(T_n)$ liefert die experimentelle Beobachtung, daß in vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen die Phosphoreszenz senkrecht zu allen in der Molekülebene liegen-

den π - π^*-Absorptionsoszillatoren polarisiert ist, also senkrecht zur Molekelebene [86-88]. Die Ursache dafür beruht in einer Lockerung des Triplett-Singlett-Übergangsverbotes aufgrund einer sehr schwachen magnetischen Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnmoment der Elektronen (Kap. II.2). Eine solche Wechselwirkung hat zur Folge, daß die S-Zustände keine reinen Singlettzustände mehr sind, sondern daß ihnen über die Spin-Bahn-Kopplung, formal repräsentiert durch den Spin-Bahn-Operator $\mathcal{H}_{SO}$ (Kap. II.2), ein wenig von den Triplettzuständen "beigemischt" wird.

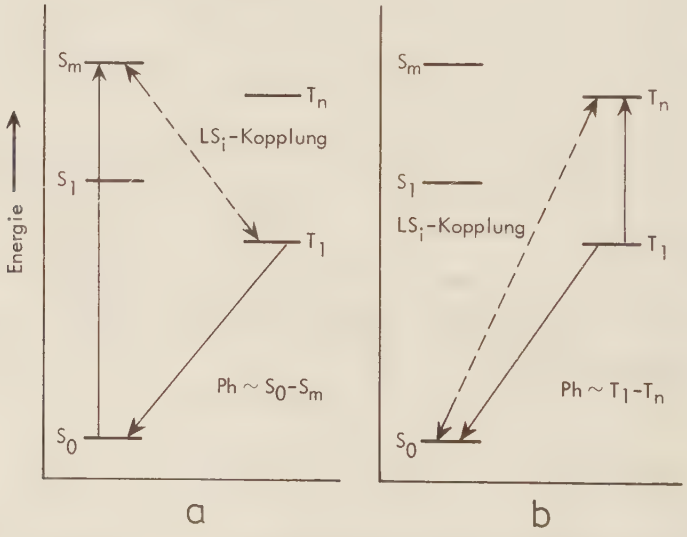


Abb. 18 Termschema zur Erläuterung der Mischung von Singlett- und Triplett-Zuständen (nach DÖRR [89]).

a) T_1 mischt mit S_m; b) S_o mischt mit T_n

Ähnlich erhalten die Triplettzustände durch Mischung mit den S-Zuständen etwas Singlett-Charakter. Wird nun z.B. dem niedrigsten Triplettzustand T_1 ein wenig vom Singlettzustand S_m beigemischt, so hat die dadurch möglich gewordene $T_1 \longrightarrow S_o$-Phosphoreszenz (Ph) die gleiche Polarisation wie der voll erlaubte Übergang $S_m \longrightarrow S_o$ (siehe Abb. 18a). Ähnlich ist, wenn zu S_o etwas von einem Triplettzustand T_n beigemischt wird, der dadurch ermöglichte $T_1 \longrightarrow S_o$-Übergang polarisiert (Abb. 18b). Da es in einen Molekül beliebig viele Zustände S_m und T_n (m,n = 1, 2, ...) gibt, sind über die verschiedenen Komponenten von $\mathcal{H}_{SO}$ im allgemeinen mehrere Mischungen gleichzeitig möglich [90], und die gesamte Phosphoreszenz-Intensität setzt sich aus überlagerten Übergängen verschiedener Polarisation, aber gleicher Wellenlänge zusammen. Aus dem Polarisationsgrad der Phosphoreszenz aromatischer Kohlenwasserstoffe können in der Regel einfache Schlüsse gezogen werden, da die senkrechte Komponente fast die ganze Intensität liefert:

a) Der "störende" Singlettzustand S_m muß die Symmetrie eines $\sigma - \pi^*$-Zustandes besitzen, weil $\sigma - \pi^*$-Übergänge senkrecht zur Molekülebene polarisiert sind. Somit kann der "störende" Singlettzustand S_m keiner der aus dem Absorptionsspektrum bekannten $S(\pi - \pi^*)$-Zustände sein.

b) Da den aromatischen Kohlenwasserstoffen im allgemeinen der zur Molekülebene senkrechte Polarisationsgrad der Phosphoreszenz gemeinsam ist, kann daraus geschlossen werden, daß die Spin-Bahn-Kopplung des aromatischen Moleküls unabhängig ist von der Symmetrie der kombinierenden Elektronenzustände.

Aus dem unter den Punkten a) und b) Gesagten folgt, daß die Spin-Bahn-Kopplung aromatischer Kohlenwasserstoffe weitgehend durch $\sigma - \pi^*$-Anregungszustände beeinflußt wird und damit der elektronische Faktor $C(T_n)$, der einen Ausgangszustand $S_1(\pi - \pi^*)$ mit dem Endzustand T_n $(\pi - \pi^*)$ verbindet, als konstante Größe behandelt werden kann.

Aufgrund der Argumente 1) bis 2) und mit Gleichung (70) gelangt man zu der in dieser Arbeit erstmals aufgestellten Beziehung

$$k_q = \text{const} \cdot \exp\ (\Delta E) \qquad (72),$$

wonach die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlöschung exponentiell mit der Energiedifferenz der interkombinierenden Terme abnimmt, wobei diese Energiedifferenz ΔE gegeben ist durch den Abstand vom fluoreszierenden S_1-Zustand zum nächst niedrigeren Triplettzustand T_n. Je nach Termschema des Moleküls kann es sich bei dem hier als T_n bezeichneten Zustand um den niedrigsten (T_1) oder einen höheren Zustand des Triplett-Systems handeln.

3) Die endgültige Prüfung jeder Theorie sollte der Grad an Übereinstimmung mit den aus dem Experiment gewonnenen Daten sein. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell erfüllt - in akzeptablen Grenzen - dieses Kriterium (siehe Abb. 15).

4. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen [91-93] können für die bimolekulare Reaktion der Fluoreszenzlöschung von Bedeutung sein, weil der äußere Löschmechanismus von dem durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen bedingten Solvatations- oder Assoziationszustand der Moleküle abhängt und weiterhin beim Löschprozeß das angeregte Molekül und das Löschmolekül primär durch zwischenmolekulare Kräfte [94] zueinander in Beziehung treten, wobei z.B. die Bildung von labilen intermediären Molekülverbindungen für den Löschprozeß wichtig sein kann.

a) Einfluß des Lösungsmittels

Die äußere Löschwirkung der Halogenalkane auf die Fluoreszenz der π-Elektronensysteme hängt vom Lösungsmittel und dessen Zustandsveränderlichen (z.B. Temperatur) ab. Es wurde gefunden, daß diese Lösungsmittelabhängigkeit durch die dynamische Zähigkeit des unpolaren Lösungsmittels bestimmt wird. Beobachtet wurde eine Zunahme der Halbwertslöschkonzentration $[Q]_H$ mit der Zähigkeit des Lösungsmittels. Als Lösungsmittel wurden verwendet (mit Angabe der Viskosität in Zentipoise cP bei 20°C [95]): n-Pentan (0,226 cP), n-Hexan (0,308 cP), Toluol (0,588 cP), Benzol (0,647 cP), 1-Methylnaphthalin ($>$0,647 cP).

b) Bildung von Molekülkomplexen

Die Bildung von Assoziaten kann aufgrund der hier durchgeführten Messungen ausgeschlossen werden (siehe Kap. V.1). Des weiteren werden auch keine Donor-Akzeptor-Komplexe zwischen dem angeregten Molekül und dem Löschstoff (Halogenalkane) beobachtet, da die Ionisierungsenergie des Donors groß und die Elektronenaffinität des Akzeptors klein ist [18b,96].

c) Zwischenmolekularer Übergang der Anregungsenergie

Eine strahlungslose Übertragung von elektronischer Anregungsenergie von einem Donator- auf ein Akzeptormolekül kann neben einer genügenden Wechselwirkung zwischen beiden Molekülen nur dann erfolgen, wenn die Anregungsenergie des Akzeptors geringer oder höchstens gleich der des Donators ist. Da die Anregungsenergie der in dieser Arbeit untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen stets kleiner ist als die Triplettenergie T_1 der Löschsubstanzen (Halogenalkane), scheidet die Löschung der Donator-Fluoreszenz durch zwischenmolekularen Energieübergang aus.

d) Einfluß der Löschsubstanzen

In Tabelle 8 sind die Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$ und bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung für unentgaste benzolische Anthracenlösungen ($1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) mit verschiedenen Löschsubstanzen bei Raumtemperatur ($22^{\circ}C$) zusammengestellt.

Tabelle 8 Fluoreszenzlöschung von Anthracen durch verschiedene Schweratom-Löscher

Löschsubstanz	$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]
CH_3-J	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^9$
CH_3-CH_2-J	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^9$
$CH_3-CH_2-CH_2-J$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^9$
CH_3-CH_2-Br	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^9$
$CH_3>CH-Br$ CH_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^9$
	15,7	$1,4 \cdot 10^7$
	$7,8 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^8$

Bei allen für die STERN-VOLMER-Messungen verwendeten Lösungen der Löschsubstanzen in Benzol lag die Extinktion bei der für die Fluoreszenzmessungen benutzten Anregungswellenlänge (380 nm) für eine Schichttiefe von 10 mm unter 0,002. Die Meßgenauigkeit für die Daten der Tabelle 8 liegt bei $\pm$ 10 %.

Die in der Tabelle 8 aufgeführten Meßergebnisse zeigen das Bestehen einiger Regelmäßigkeiten in der fluoreszenzlöschenden Wirkung. So löschen erwartungsgemäß die Halogenalkane und Halogen-

aryle in der Reihe Cl, Br, J zunehmend stärker. Dabei sind die Wirkungen durch die einzelnen Löschsubstanzen verschieden abgestuft. Während die Unterschiede nach Tabelle 8 zwischen den Brom- und Jodverbindungen verhältnismäßig gering sind, ist bei der Chlorverbindung eine beträchtlich kleinere Löschung festzustellen.

Die Diskrepanz innerhalb der Bromsubstituierten Löschsubstanzen bezüglich ihrer Löschwirkung ist begründet durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten. So ist der Diffusionskoeffizient von Bromäthan um ein mehrfaches größer als der von Brombenzol [5g].

Der Schweratomeinfluß von Brom- und Jodalkanen mit wachsender Zahl an Methylengruppen auf die Fluoreszenzausbeute des lumineszierenden Moleküls bleibt weitgehend konstant. Daraus kann gefolgert werden, daß der sterische Einfluß der Alkylreste gering ist.

Insbesondere die Tatsache, daß für sehr unterschiedliche Verbindungen eine - in akzeptablen Grenzen - einheitliche Korrelation zwischen log k_1 und $\Delta E(S_1 - T_n)$ besteht (Abb. 15), stützt die Annahme, daß andere Einflüsse gering sind und deshalb kein Grund besteht zu behaupten, wie noch in Kapitel VII gezeigt werden wird, daß das Ausbleiben eines äußeren Schweratomeffektes auf das Fehlen besonderer chemischer Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

5. Deuterierungseffekt

Deuterierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen beeinflußt das Molekülspektrum, da Kerne verschiedener Masse (Wasserstoff und Deuterium) bei der Schwingung die Frequenzen ändern, und es gilt die Beziehung:

$$\frac{\nu_D}{\nu_H} \simeq \sqrt{\frac{\mu_H}{\mu_D}} = \varrho \qquad (73)$$

$\nu_{H,D}$ Frequenz einer C-H-Schwingung resp. C-D-Schwingung

$\mu_{H,D}$ Masse des Wasserstoffatoms resp. Deuteriumatoms

Damit liegen die Schwingungsniveaus des leichteren Isotops Wasserstoff stets höher als die des schwereren Isotops Deuterium, da $\varrho < 1$ ist, so daß das Bandensystem des schwereren Isotops gegenüber dem leichteren zusammengerückt ist. Deshalb erfordern C-D-Schwingungen für einen isoenergetischen Übergang höhere Schwingungsquantenzahlen als C-H-Schwingungen, und es ist nach Gleichung (64) zu erwarten, daß der FRANCK-CONDON-Faktor kleiner sein sollte als für nichtdeuterierte Verbindungen und somit die Interkombinationshäufigkeit k_{isc} verringert wird (Gl. (65)).

Am Beispiel des Decadeuteroanthracens wurde der Einfluß der Deuterierung auf die Fluoreszenzlöschung untersucht. Die Versuchsbedingungen waren analog denen, wie in Kap. V.1 beschrieben.

Es ergab sich - wie aus Tabelle 9 ersichtlich - nur ein sehr geringer Isotopeneffekt.

Tabelle 9 Deuterierungseffekt am Anthracen

	$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]
Anthracen	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{9}$
Perdeuteroanthracen	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{9}$

Bekannt ist [22,97], daß die C-H- und C-D-Schwingungen dann maßgeblich die Größe des Schwingungs-Überlappungsintegrals (Gl. (54)) bestimmen, wenn die Energielücke der kombinierenden Elektronenzustände groß ist. Dagegen bestimmen überwiegend C-C-Schwingungen die strahlungslose Übergangshäufigkeit in solchen Systemen, bei denen eine kleine Energielücke $\Delta E(S_1 - T_2) \sim 1\,000\ cm^{-1}$ wie z.B. beim Anthracen vorhanden ist [98]. Daraus kann gefolgert werden, daß das Vorhandensein eines intermediären Triplettzustandes T_n zwischen S_1 und T_1 eine notwendige Voraussetzung für das Fehlen eines Deuterierungseffektes ist.

6. Heteroaromaten

Die UV-Spektren von Carbazolen, z.B. Naphtho-[2',3';2,3]-carbazol, weisen große Ähnlichkeit mit den Spektren der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe (1,2-Benztetracen) auf [99,100]. Weiterhin hängt die Lage des Phosphoreszenzüberganges bei den Carbazolen von der Zahl und den Anellierungsrichtungen der Benzolkerne in ähnlicher Weise wie bei den entsprechenden Phenanthrenbenzologen ab [101].
Diese Beziehung zwischen den Spektren von Carbazolen und Phenanthrenbenzologen erklärt ZANDER [100] in der Weise, daß das einsame Elektronenpaar am Stickstoff der Heterocyclen der mittleren C-C-Doppelbindung im angularen Ring der Kohlenwasserstoffe äquivalent ist.

Darüber hinaus besteht zwischen der Lage der jeweils längstwelligen Ultraviolettbande der Phene und der längstwelligen Bande der analogen Carbazole in Abhängigkeit von der Zahl der anellierten Ringe ein in guter Näherung linearer Zusammenhang [102]. Somit ist die Klassifizierung des S_1-Zustandes der phen-analogen Carbazole als ^1L_b -Term, die der benzo-acen-analogen Carbazole als ^1L_a -Term berechtigt. Für die benzo-acen-analogen Carbazole ergibt sich dann in der Regel ein Termschema, welches typisch ist für ein schwerlöschbares System (siehe Abb. 16). Jedoch wird in dieser Verbindungsreihe eine etwas kleinere ^1L_a - ^3L_a -Energieaufspaltung von ca. 8 kK gemessen [55b].
Aufgrund der Analogie zwischen Carbazolen und den Benzologen des Phenanthrens
a) in den Absorptionsspektren hinsichtlich der Lage ihrer Banden,

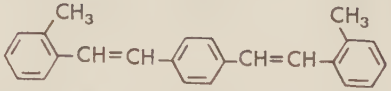
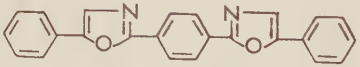
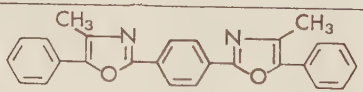
b) in den Phosphoreszenzspektren und

c) in der Klassifikation der längstwelligen Absorptionsbanden nach der PLATT'schen Methode [72,73]

sollte das in dieser Arbeit entwickelte Modell (Kap. V.3.3) qualitativ und quantitativ auf diese Verbindungsklasse von Heteroaromaten anwendbar sein. Die Fluoreszenzlöschversuche im äußeren Schweratomeffekt bestätigen dies eindeutig, wonach die benzo-acen-analogen Carbazole mit einer längstwelligen ^1L_a -Absorptionsbande praktisch keine Fluoreszenzlöschung zeigen (siehe Tab. 4 und Abb. 15), während die phen-analogen Carbazole mit einer längstwelligen ^1L_b -Absorptionsbande signifikant gelöscht werden [14].

Die Suche nach weiteren schwerlöschbaren Systemen führte zwangsläufig zu einer Gruppe von Verbindungen, die in der Literatur als organische Szintillatoren bekannt sind [103-105]. Kennzeichnend für die meisten dieser Verbindungen ist eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, ein Kriterium für eine erschwerte Löschung im äußeren Schweratomeffekt. Die Tabelle 10 gibt eine Zusammenstellung über die Meßdaten der Halbwertslöschkonzentration $[Q]_H$, der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q, der Fluoreszenzlebensdauer τ_F^o (nach [106]) und der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F^o (nach [106]) einiger organischer Szintillatoren. Als Löschsubstanz wurde 1-Jodpropan verwendet. Die Versuchsbedingungen waren analog denen, wie in Kapitel V.1 beschrieben; die Meßgenauigkeit lag bei $\pm$ 10 %.

Tabelle 10 Fluoreszenzlöschung einiger organischer Szintillatoren im äußeren Schweratomeffekt

Substanz	$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]	τ_F^o [nsec]	Φ_F^o
 1,4-Di-(2-methylstyryl)-benzol (Bis-MSB)	32	$2,4 \cdot 10^7$	1,3	0,70
 1,4-Di-[2-(5-phenyloxazolyl)]-benzol (POPOP)	20	$3,3 \cdot 10^7$	1,5	0,85
 Dimethyl-POPOP	10	$6,7 \cdot 10^7$	1,5	0,85
2,5-Di-(5-tert.-butyl-2-benzoxazolyl)-thiophen (BBOT)	12	$6,9 \cdot 10^7$	1,2	0,82

Der niedrigste Singlett-Anregungszustand der gemessenen Szintillatoren ist vom π- π^*-Typ mit intensiver Fluoreszenz und Fehlen von Phosphoreszenz.
Interessant wäre hier die Frage nach der Lage und den Eigenschaften des niedrigsten π - π^*-Triplett-Zustandes dieser Szintillatoren, doch ließ sich eindeutig auch bei Anwendung eines Lösungsmittelsystems (JEPA [107]), das einen äußeren Spin-Bahn-Kopplungs-Schweratomeffekt zeigt, keine Phosphoreszenz beobachten.

Nach der Intensität ist die längstwellige π- π^*-Absorptionsbande dieser Verbindungen mit der L_a-Bande der aromatischen Kohlenwasserstoffe vergleichbar. Die Größe der Singlett-Triplett-Aufspaltung beträgt für die L_a-Konfiguration bei mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen ca. 10 kK [55b]. Nimmt man an,

a) daß auch bei den organischen Szintillatoren 10 kK ein plausibler Wert für die Singlett-Triplett-Aufspaltung ist

b) und daß das hier für aromatische Kohlenwasserstoffe quantitativ entwickelte Modell auch für diese Gruppe von Verbindungen Gültigkeit besitzt,

so müßte eine Geschwindigkeitskonstante k_q für den Fluoreszenzlöschprozeß von $\sim 3 \cdot 10^5$ [$1 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$] bestimmt werden. Gemessen wird jedoch eine um ungefähr Faktor 100 größere Geschwindigkeitskonstante. Hier zeigen sich deutlich die Grenzen bei einer quantitativen Anwendung des hier entwickelten Modells auf andere Verbindungsreihen.
Dieses Modell der Fluoreszenzlöschung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe ist wohl qualitativ prinzipiell für jedes

System anwendbar, quantitativ jedoch nur für solche Heteroaromaten, die folgende Bedingungen erfüllen:

1) Übereinstimmung in den Ultraviolettspektren der Heteroaromaten hinsichtlich Lage und Klassifizierung der ^1L_a-, ^1L_b- und ^1B-Bande mit den Spektren der analogen polycyclisch anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffen

2) weitgehend analoge Singlett-Triplett-Energieaufspaltung der L_a- und L_b-Terme zwischen den Heteroaromaten und den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen

3) keinen wesentlichen Einfluß von n - π^*-Anregungszuständen auf die Prozesse der strahlungslosen Desaktivierung (siehe hierzu [56b,108])

4) die Störung durch das Heteroatom darf die Symmetrie des π-Elektronensystems nicht prinzipiell ändern.

Eine Unterscheidung zwischen ^1L_b - und ^1L_a -Banden bei Heteroaromaten kann schwierig sein. In diesen Fällen besteht - unter gewissen Bedingungen - die Möglichkeit, Elektronenbanden aufgrund des Löschverhaltens im äußeren Schweratomeffekt zu klassifizieren.

7. Temperaturabhängigkeit der strahlungslosen Desaktivierung

Liegt der ^1L_b -Term eines Moleküls über dem ^1L_a -Term und der zugehörige ^3L_b -Triplett kurz oberhalb S_1 ($\equiv {}^1L_a$), so können in diesem Fall der Schweratom-induzierten Fluoreszenzlöschung durch thermische Aktivierung höhere Schwingungsniveaus des S_1-Zustandes besetzt werden, von denen aus ein isoenergetischer Übergang in den Triplettzustand ^3L_b möglich ist. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute und der Triplettquantenausbeute konnte gezeigt werden [81,82], daß die Interkombination in den Triplettzustand durch thermische Aktivierung bei einer Reihe von 9- und 9,10-substituierten Anthracenen erhöht werden kann.

Nach Gleichung (13) wird die Fluoreszenzquantenausbeute durch die Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende (k_f) und die strahlungslose ($k_d = k_{ic} + k_{isc}$) Desaktivierung bestimmt. Durch Messen der Quantenausbeute ϕ_F^o und der Fluoreszenzabklingzeit τ_F^o in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich nachweisen, daß die natürliche Fluoreszenzlebensdauer $\tau = \tau_F^o / \phi_F^o$ temperaturunabhängig ist [81]. Eine Temperaturabhängigkeit von ϕ_F^o oder τ_F^o kann demnach nur von $k_d = k_{ic} + k_{isc}$ herrühren. BOWEN und SAHU [79] fanden dabei folgende Gesetzmäßigkeit für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_d

$$k_d = k_d^o + k_d^1 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \qquad (74),$$

wobei k_d^o die temperaturunabhängige strahlungslose Desaktivierungskonstante und E_a eine Aktivierungsenergie darstellen.

MEDINGER und WILKINSON [13] sowie spätere Untersuchungen [81,82, 109-112] haben durch Fluoreszenzlöschversuche an 9- und 9,10-substituierten Anthracenen gezeigt, daß die Summe aus Fluoreszenz- und Triplettquantenausbeute eins beträgt. Das bedeutet, daß der erste angeregte Singlettzustand S_1 der substituierten Anthracene nur durch Fluoreszenz und Interkombination in den Triplettzustand desaktiviert wird. Da die Häufigkeit der Fluoreszenzemission (k_f) als temperaturunabhängig angenommen wird [5f], ist die Interkombinationshäufigkeit k_{isc} die einzige wesentlich temperaturabhängige Größe für die Desaktivierung dieser meso-substituierten Anthracene. Aus dem Fehlen der temperaturunabhängigen Interkombination bei substituierten Anthracenen wurde geschlossen [81,82], daß Substitution das Singlettniveau S_1 unter das Triplettniveau T_2 verschiebt und damit eine Aktivierungsenergie E_{isc} ($\equiv E_a$) für den Übergang $S_1 \longrightarrow T_2$ aufzubringen ist (Abb. 19, Schema B).

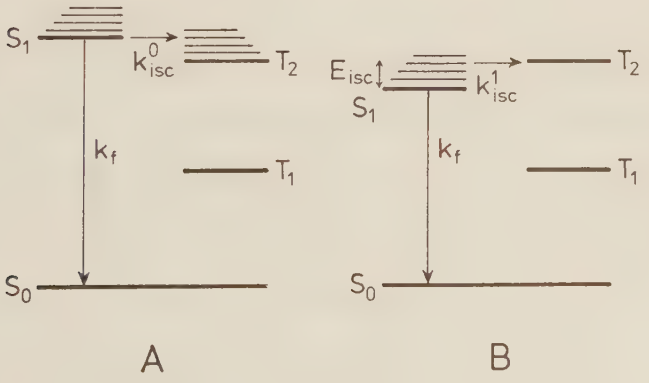


Abb. 19 Schematisches Termschema von Anthracen (A) und substituierten Anthracenen (B)

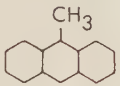
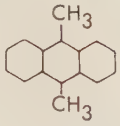
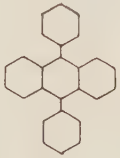
Für den Grundkörper Anthracen liegt der Zustand S_1 energetisch höher als T_2, daher ist für diesen Übergang keine Aktivierungsenergie nötig und es besteht eine temperaturunabhängige Interkombinationsrate k^o_{isc} [113] (Abb. 19, Schema A).

Somit sollte für meso-substituierte Anthracene und allgemein für aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem diesen Verbindungen vergleichbaren Termschema (Abb. 19, Fall B) eine Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie E_{isc} für die strahlungslose Desaktivierung durch Interkombination und der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q für den Fluoreszenzlöschprozeß bestehen, analog der Beziehung für solche aromatischen Kohlenwasserstoffe, bei denen der Interkombinationsübergang weitgehend temperaturunabhängig ist (siehe dazu die Abbildungen 16 und 19, Schema A).

Interessant erscheint es, diese These an verschiedenen 9- und 9,10-substituierten Anthracenen zu überprüfen.

In Tabelle 11 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung einiger meso-substituierter Anthracene angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten der 9-substituierten Anthracene sind erwartungsgemäß im allgemeinen deutlich größer als die der 9,10-disubstituierten Anthracene (Tab. 11), da die Aktivierungsenergie für den strahlungslosen Interkombinationsprozeß der monosubstituierten Anthracene kleiner ist als die für disubstituierte Anthracene. Dies zeigt sich auch an den relativ kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten der 9-substituierten Anthracene im Gegensatz zu den 9,10-disubstituierten Derivaten, bei denen die Fluoreszenzausbeuten zum Teil nahe beim Grenzwert 1 liegen (Tab. 11). Deshalb ist bei den disubstituierten Anthracenen

Tab. 11 Halbwertslöschkonzentration $[Q]_H$, Lebensdauer τ_F^o, Quantenausbeute Φ_F^o und bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlöschung mit Angabe der Meßgenauigkeit einiger meso-substituierter Anthracene
(Lösungsmittel Benzol, Löschsubstanz 1-Jodpropan, Temperatur 22°C)

Substanz	Intensitätsmessungen		Abklingzeitenmessung		τ_F^o	Φ_F^o
	$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [l·Mol^{-1}·sec^{-1}]	$[Q]_H$ [Mol/l]	k_q [l·Mol^{-1}·sec^{-1}]	[nsec]	
	$1{,}8\cdot10^{-1}$ a)	$6{,}1\cdot10^{8}$ a)	$1{,}8\cdot10^{-1}$ a)	$6{,}1\cdot10^{8}$ a)	9,1	0,29 [114]
	6,5 b)	$1{,}3\cdot10^{7}$ b)	8,5 b)	$9{,}7\cdot10^{6}$ b)	12,2	0,93 [114]
	14,3 b)	$9{,}6\cdot10^{6}$ b)	14,3 b)	$9{,}6\cdot10^{6}$ b)	7,3	0,96 [115]

Meßgenauigkeit: a) ± 10 % b) ± 20 %

nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute zu beobachten, während die Fluoreszenz der monosubstituierten Anthracene meistens eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt [114].

8. Die Quenchofluorimetrie als analytische Methode

Die elektronenspektroskopischen Methoden spielen bei vielen analytischen Problemstellungen eine wichtige Rolle, insbesondere bei der Erfassung mehrkerniger Aromaten und Heteroaromaten. Dabei sind die lumineszenzspektroskopischen Analysenmethoden - Fluorimetrie [116] und Phosphorimetrie [55] - bei den meisten analytischen Problemstellungen vorteilhafter als Absorptionsmethoden; das liegt vor allem daran, daß die Lumineszenzmethoden selektiver und empfindlicher sind [117].

Die hohe Selektivität dieser Methoden rührt daher, daß nicht alle im Ultraviolett oder Sichtbaren absorbierenden Substanzen die aufgenommene Strahlung in Form von (meßbarer) Fluoreszenz oder Phosphoreszenz auch reemittieren, zum anderen daher, daß man die Möglichkeit hat, durch Wahl geeigneter Anregungswellenlängen die Lumineszenz einzelner Komponenten von Gemischen selektiv zu erregen [118,119]. Die hohe Empfindlichkeit der Lumineszenzmethoden ist durch die bei vielen Verbindungen beträchtlichen Quantenausbeuten der Fluoreszenz resp. Phosphoreszenz gegeben. Experimentell hat man mehrere Möglichkeiten, die Lumineszenzmethoden mit hoher Empfindlichkeit zu betreiben [120,116,55].

Eine neue, einfache Möglichkeit, die Selektivität und Empfindlichkeit der lumineszenzspektroskopischen Analysenmethoden weiter zu steigern, besteht in der Anwendung spezieller Fluoreszenzlöscheffekte ("Quenchofluorimetrie"). So nutzte ZANDER [121] bei der spektrofluorimetrischen Analyse von Mehrkomponentensystemen die Beobachtung aus, daß bei Anwesenheit einer Schweratom-Komponente im Lösungsmittel die Fluoreszenz verschiedener Verbindungen verschieden stark geschwächt werden; das heißt, die Fluoreszenzschwächung ist substanzspezifisch. Im Grenzfall wird die Fluoreszenz aller in einem Stoffgemisch vorhandenen Substanzen bis auf die der zu bestimmenden Verbindung(en) gelöscht.

Bei der Anwendung des äußeren Schweratomeffektes für fluorimetrische Analysen von komplexen Gemischen aromatischer und heteroaromatischer Systeme fand ZANDER [122] empirisch, daß in einer Benzol/Jodmethanmischung (1 : 4 Volumenteile) die Fluoreszenz von insgesamt 25 untersuchten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen mit Ausnahme des Perylens vollständig gelöscht wird. Die intensive Fluoreszenz des Perylens bleibt in der Benzol-Methyljodidmischung praktisch ungeschwächt erhalten. Diese Beobachtung verwendete ZANDER [121,122] für eine fluorimetrische Bestimmungsmethode für Perylen in komplexen Aromatengemischen (u.a. im Steinkohlenteerpech), ohne jedoch den theoretischen Hintergrund dieses Effektes zu kennen.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die theoretischen Grundlagen für die Anwendung von äußeren Schweratomeffekten in der Fluoreszenzanalyse entwickelt und geben damit die Möglichkeit, diese Technik allgemein auf verschiedenen Gebieten der Lumineszenzanalyse qualitativ und quantitativ anzuwenden. Als

Anwendungsgebiete können zum Beispiel sein [123] :

Physikalische Chemie, Steinkohlenteerchemie, Petrochemie, Lebensmittelchemie, Pharmakologie, Biochemie, klinische Chemie und auf dem Sektor des Umweltschutzes usw.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit dieses Typs von Quenchofluorimetrie besteht in der Photochemie. Mit Hilfe dieser Methode kann entschieden werden, daß die Photolyse einer Substanz aus dem Singlett-Anregungszustand erfolgt und nicht aus dem Triplett-Zustand T_1. Dies konnte ZANDER [124] an einem 4-Phenylurazol-System zeigen. Danach ändert sich die Fluoreszenzausbeute dieser Verbindung nicht beim Übergang von Benzol als Lösungsmittel zu Benzol/Jodmethan (1 : 4 Vol.-Teile). Daraus folgt, daß die strahlungslose Desaktivierung des fluoreszenzfähigen ersten Singlett-Anregungszustandes durch Interkombination in Triplett-Zustände vernachlässigbar klein ist. Es muß daher angenommen werden, daß die Photolyse des 4-Phenylurazol-Systems aus dem ersten Singlett-Anregungszustand erfolgt.

Angeregte Triplett-Zustände, die den S_1-Zuständen energetisch benachbart sind, können durch spektroskopische Methoden nur schwer erhalten werden.

Durch Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q für die Fluoreszenzlöschung und aus der einheitlichen Korrela-

tion zwischen log k_q und ΔE ($S_1 - T_n$) für die untersuchten, sehr unterschiedlichen Verbindungen scheint sich ein brauchbarer Weg zu ergeben, solche angeregten Triplett-Zustände abzuschätzen (siehe Abb. 15 und Gl. (72)).

Weitere Möglichkeiten der Anwendung von äußeren Schweratomeffekten scheinen nützlich zu sein:

1) bei der fluorometrischen Analyse (Abklingzeitenmessung) von komplexen Gemischen aromatischer und heteroaromatischer Systeme

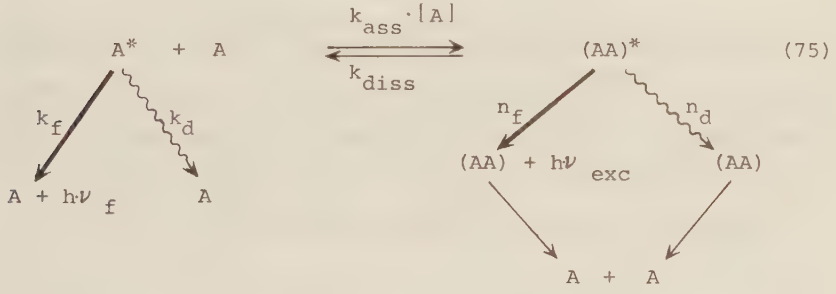
2) als neue Methode zur Abschätzung von Aktivierungsenergien für die strahlungslose Desaktivierung durch den Interkombinationsübergang $S_1 \rightsquigarrow T_2$ (s. Kap. V.7)

3) Methode, zur Klassifizierung von Elektronenbanden (s. Kap. V.6)

VI. EXCIMERENFLUORESZENZ IM ÄUSSEREN SCHWERATOMEFFEKT

1. Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz

Die Assoziation angeregter Moleküle als Ursache für einen Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz wurde zuerst von FÖRSTER und KASPER [125-127] an Pyren und einigen seiner Derivate erkannt. Dieser Konzentrationsumschlag besteht darin, daß die strukturierte violette Pyren-Fluoreszenz verdünnter Lösungen mit zunehmender Konzentration an Intensität verliert, dabei aber eine strukturlose Komponente im blauen Bereich des Spektrums erscheint. Aus der Konzentrationsabhängigkeit dieses Umschlags wurde geschlossen, daß die langwellige Fluoreszenzkomponente von angeregten Dimeren des Pyrens emittiert wird. Die Unveränderlichkeit des Absorptionsspektrums zeigt, daß die unangeregten Moleküle im gleichen Konzentrationsbereich nicht assoziiert sind. Es muß daher angenommen werden, daß solche Dimere nur im elektronenangeregten Zustand (genauer: in ihrem niedrigsten Singlett-Anregungszustand) aus je einem angeregten und einem unangeregten Einzelmolekül gebildet werden:



⟶ : Normale ("adiabatische") Reaktionsprozesse ohne Veränderung einer vorhandenen Anregung

⟶ : Strahlungsprozesse

⇝ : Strahlungslose ("diabatische") Desaktivierungsprozesse

In dem Reaktionsschema (75) bedeuten A und A^* das Monomere, (AA) und $(AA)^*$ das Dimere in deren Singlett-Grund- bzw. Singlett-Anregungszuständen. k_f und k_d sind die Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen Desaktivierungsprozesse von A^* mit und ohne Lichtemission, n_f und n_d die entsprechenden Konstanten von $(AA)^*$. k_{ass} ist die Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Assoziationsprozesses, k_{diss} die der in entgegengesetzter Richtung verlaufenden monomolekularen Dissoziation.

Für derartige Assoziate hat sich die Bezeichnung "Excimere" durchgesetzt [128]. Sie entstehen in der Lösung nach einem diffusionsbestimmten Mechanismus; daher ist die Geschwindigkeit der Assoziation (k_{ass}) von der Temperatur und der Viskosität des Lösungsmittels abhängig [129].

2. Geschwindigkeitskonstanten der Excimerenlöschung

Interessant erschien es, das in Kapitel V dieser Arbeit entwickelte Modell der Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratomeffekt in dem speziellen Fall für die Monomeren- und Excimeren-Fluoreszenz des Pyrens und 1,2-Benzanthracens zu prüfen. Es wurden die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung von Pyren und 1,2-Benzanthracen durch 1-Jodpropan als Löscher in benzolischer Lösung bei konstanter Raumtemperatur (22^oC) in Abhängigkeit von der Pyren- resp. 1,2-Benzanthracen-Konzentration gemessen (siehe Tabelle 12 und 13).

Eingestrahlt wurde in die längstwellige Absorptionsbande des Pyrens resp. 1,2-Benzanthracens. Bei Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung unter 90^{o} zur Erregerstrahlung (siehe Kap. IV. 2) wurde die Anregungswellenlänge stets so geändert, daß eine weitgehend homogene Ausleuchtung der Küvette vorlag (Extinktion $<0,1$). Bei Proben relativ hoher Konzentration ($>10^{-3}$ Mol/l) wurde neben der 90^{o}-Methode zusätzlich eine Frontanregung im 30^{o} - 60^{o}-Strahlengang durchgeführt. Da die aus den beiden Meßanordnungen erhaltenen Halbwertslöschkonzentrationen gut übereinstimmten, konnte eine Verfälschung der Meßergebnisse durch systematische Fehler ausgeschlossen werden.

Für die Messung der Fluoreszenzabklingdauer wurden im Strahlengang der Emission folgende Filter benutzt:

Pyren-Monomeres	:	B-40	376 nm
Pyren-Excimeres	:	GG	495 nm (Schichttiefe 3 mm)
1,2-Benzanthracen (Monomeres)	:	B-40	398 nm
1,2-Benzanthracen (Excimeres)	:	B-40	524 nm

Die Filter der B-40-Serie waren monochromatische Interferenzfilter der Firma BALZERS AG, das Filter GG 495 ein Kantenfilter der Firma SCHOTT & GEN.

Tab. 12 Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$, Lebensdauern τ_F und bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_q der Löschung der Monomeren- und Excimerenfluoreszenz des Pyrens in Abhängigkeit der Pyren-Konzentration (Lösungsmittel Benzol, Löschsubstanz 1-Jodpropan, Temperatur 22°C)

Pyren-Konzentration [Mol/l]	$[Q]_H$ in [Mol/l] und k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$] des Pyren-Monomeren		$[Q]_H$ in [Mol/l] und k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$] des Pyren-Excimeren		τ_F [nsec]	
	Intensitätsmessungen (+)	Abklingzeitenmessung (o)	Intensitätsmessungen (×)	Abklingzeitenmessung (□)	Monomeres	Excimeres
$1 \cdot 10^{-5}$	$[Q]_H$: $2,4 \cdot 10^{-2}$ b) k_q : $1,2 \cdot 10^{8}$ b)	$2,4 \cdot 10^{-2}$ b) $1,2 \cdot 10^{8}$ b)			347	
$2 \cdot 10^{-5}$	$[Q]_H$: $2,4 \cdot 10^{-2}$ b) k_q : $1,2 \cdot 10^{8}$ b)	$2,4 \cdot 10^{-2}$ b) $1,2 \cdot 10^{8}$ b)			347	
$5 \cdot 10^{-5}$	$[Q]_H$: $2,4 \cdot 10^{-2}$ b) k_q : $1,2 \cdot 10^{8}$ b)	$2,4 \cdot 10^{-2}$ b) $1,2 \cdot 10^{8}$ b)			347	
$1 \cdot 10^{4}$	$[Q]_H$: $2,8 \cdot 10^{-2}$ a)					
$5 \cdot 10^{-4}$	$[Q]_H$: $5,2 \cdot 10^{-2}$ a) k_q : $8,5 \cdot 10^{7}$ a)	$5,2 \cdot 10^{-2}$ a) $8,5 \cdot 10^{7}$ a)	$5,4 \cdot 10^{-2}$ b) $8,1 \cdot 10^{7}$ b)		227	
$2 \cdot 10^{-3}$	$[Q]_H$: $1,4 \cdot 10^{-1}$ b)		$1,2 \cdot 10^{-1}$ b)			

$2{,}5\cdot10^{-3}$	$[Q]_H$: $1{,}5\cdot10^{-1}$ a) k_q : $5{,}5\cdot10^{7}$ a)	$1{,}4\cdot10^{-1}$ a) $5{,}9\cdot10^{7}$ a)	$1{,}3\cdot10^{-1}$ a) $6{,}3\cdot10^{7}$ a)		121	
$5\cdot10^{-3}$	$[Q]_H$: $2{,}3\cdot10^{-1}$ a) k_q : $4{,}5\cdot10^{7}$ a)	$2{,}3\cdot10^{-1}$ a) $4{,}5\cdot10^{7}$ a)	$2{,}3\cdot10^{-1}$ a) $4{,}5\cdot10^{7}$ a)	$2{,}3\cdot10^{-1}$ a) $4{,}5\cdot10^{7}$ a)	96	96
$8\cdot10^{-3}$	$[Q]_H$: $2{,}6\cdot10^{-1}$ a) k_q : $5{,}1\cdot10^{7}$ a)	$2{,}6\cdot10^{-1}$ a) $5{,}1\cdot10^{7}$ a)	$2{,}6\cdot10^{-1}$ a) $5{,}1\cdot10^{7}$ a)	$2{,}6\cdot10^{-1}$ a) $5{,}1\cdot10^{7}$ a)	76	76
$1\cdot10^{-2}$	$[Q]_H$: $4{,}0\cdot10^{-1}$ a) k_q : $3{,}4\cdot10^{7}$ a)	$4{,}4\cdot10^{-1}$ a) $3{,}4\cdot10^{7}$ a)	$3{,}5\cdot10^{-1}$ a) $3{,}1\cdot10^{7}$ a)	$4{,}4\cdot10^{-1}$ a) $3{,}9\cdot10^{7}$ a)	73	73
$2\cdot10^{-2}$			$[Q]_H$: $8{,}6\cdot10^{-1}$ b) k_q : $1{,}6\cdot10^{7}$ b)	1,05 b) $1{,}3\cdot10^{7}$ b)		72
$5\cdot10^{-2}$			$[Q]_H$: $9{,}0\cdot10^{-1}$ a) k_q : $1{,}7\cdot10^{7}$ a)	1,1 a) $1{,}4\cdot10^{7}$ a)		65
$1\cdot10^{-1}$			$[Q]_H$: 1,1 b) k_q : $1{,}5\cdot10^{7}$ b)	1,3 b) $1{,}3\cdot10^{7}$ b)		61
$5\cdot10^{-1}$			$[Q]_H$: 1,2 b) k_q : $1{,}6\cdot10^{7}$ b)	1,2 b) $1{,}6\cdot10^{7}$ b)		50

Meßgenauigkeit: a) $\pm$ 10 %; b) $\pm$ 20 %

Tab. 13 Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$, Lebensdauern τ_F und bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_q der Löschung der Monomeren- und Excimerenfluoreszenz des 1,2-Benzanthracens in Abhängigkeit der 1,2-Benzanthracen-Konzentration (Lösungsmittel Benzol, Löschsubstanz 1-Jodpropan, Temperatur 22°C)

1,2-Benzanthracen-Konzentration [Mol/l]	$[Q]_H$ in [Mol/l] und k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$] des 1,2-Benzanthracen-Monomeren		$[Q]_H$ in [Mol/l] und k_q [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$] des 1,2-Benzanthracen-Excimeren		τ_F [nsec]	
	Intensitätsmessungen (+)	Abklingzeitenmessung (o)	Intensitätsmessungen (×)	Abklingzeitenmessung (□)	Monomeres	Excimeres
$1 \cdot 10^{-5}$	$[Q]_H$: $3,0 \cdot 10^{-2}$ b)	$3,0 \cdot 10^{-2}$ b)			47	
	k_q : $7,1 \cdot 10^{8}$ b)	$7,1 \cdot 10^{8}$ b)				
$5 \cdot 10^{-5}$	$[Q]_H$: $2,7 \cdot 10^{-2}$ a)	$2,7 \cdot 10^{-2}$ a)			47	
	k_q : $7,9 \cdot 10^{8}$ a)	$7,9 \cdot 10^{8}$ a)				
$1 \cdot 10^{-4}$	$[Q]_H$: $2,9 \cdot 10^{-2}$ a)	$2,9 \cdot 10^{-2}$ a)			48	
	k_q : $7,2 \cdot 10^{8}$ a)	$7,2 \cdot 10^{8}$ a)				
$5 \cdot 10^{-4}$	$[Q]_H$: $2,6 \cdot 10^{-2}$ b)	$2,6 \cdot 10^{-2}$ b)			47	
	k_q : $8,2 \cdot 10^{8}$ b)	$8,2 \cdot 10^{8}$ b)				
$1 \cdot 10^{-3}$	$[Q]_H$: $2,6 \cdot 10^{-2}$ a)	$2,9 \cdot 10^{-2}$ a)			45	
	k_q : $8,5 \cdot 10^{8}$ a)	$7,7 \cdot 10^{8}$ a)				

$5 \cdot 10^{-3}$	$[Q]_H$: $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ a) k_q : $6{,}7 \cdot 10^{8}$ a)	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$ a) $6{,}9 \cdot 10^{8}$ a)			50	
$1 \cdot 10^{-2}$	$[Q]_H$: $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ b) k_q : $5{,}4 \cdot 10^{8}$ b)	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$ b) $6{,}2 \cdot 10^{8}$ b)			46	
$2 \cdot 10^{-2}$	$[Q]_H$: $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ a) k_q : $4{,}4 \cdot 10^{8}$ a)	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$ a) $5{,}1 \cdot 10^{8}$ a)	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$ b) $4{,}4 \cdot 10^{8}$ b)	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$ a) $4{,}4 \cdot 10^{8}$ a)	45	45
$6 \cdot 10^{-2}$	$[Q]_H$: $8{,}2 \cdot 10^{-2}$ a) k_q : $2{,}9 \cdot 10^{8}$ a)	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$ a) $3{,}4 \cdot 10^{8}$ a)	$8{,}2 \cdot 10^{-2}$ a) $2{,}8 \cdot 10^{8}$ a)	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$ a) $3{,}3 \cdot 10^{8}$ a)	42	43
$1 \cdot 10^{-1}$	$[Q]_H$: $9{,}0 \cdot 10^{-2}$ b) k_q : $2{,}7 \cdot 10^{8}$ b)		$8{,}0 \cdot 10^{-2}$ b) $3{,}1 \cdot 10^{8}$ b)		41	41

Meßgenauigkeit: a) $\pm$ 10 %; b) $\pm$ 20 %

3. Diskussion

Allgemein ist das Auftreten von Excimeren-Fluoreszenz an die Erfüllung der folgenden Bedingungen gebunden (s. Gl. (75)):

1) Die Lebensdauer der angeregten monomeren Moleküle muß groß genug sein, daß in einer Lösung entsprechender Konzentration eine Begegnung zwischen einem angeregten und einem unangeregten Molekül stattfinden kann. Das heißt, die Assoziationsreaktion, die während der kurzdauernden Anregung des Monomeren abläuft, muß sehr rasch sein.

2) Die Fluoreszenz des Excimeren muß gegenüber der strahlungslosen Desaktivierung mit zumindest vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgen.

3) Die Konzentration von Excimeren muß im Gleichgewicht aller Prozesse, die zur Bildung und zum Zerfall des Dimeren beitragen, genügend groß sein. Dies bedeutet, daß unter den Bedingungen, bei denen eine Dissoziation des Excimeren stattfindet, die Geschwindigkeit der Assoziationsreaktion von vergleichbarer Größenordnung oder größer als die der Dissoziationsreaktion sein muß.

Bei den Systemen Pyren und 1,2-Benzanthracen sind unter den hier verwendeten Bedingungen von Lösungsmittel und Temperatur bei höheren Konzentrationen die Punkte 1) bis 3) erfüllt. Die Einstellung des Monomeren $\rightleftharpoons$ Excimeren-Gleichgewichtes verglichen mit den Raten der Desaktivierung der Singlett-Zustände ist schnell, denn es werden jeweils gleiche Halbwertslöschkonzen-

trationen der Monomeren- und Excimeren-Komponente sowohl über Intensitäts- wie auch Lebensdauermessungen beobachtet (siehe Tabellen 12 u. 13 sowie die Abbildungen 20 - 22).

In Abb. 20 ist der Verlauf der Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$ in Abhängigkeit von der Pyren-Konzentration im doppelt-logarithmischen Maßstab (Kurve a) und zum Vergleich der Anteil der Monomerenemission (F_M) zur Gesamtemission ($F_M + F_D$) linear (Kurve b) dargestellt.

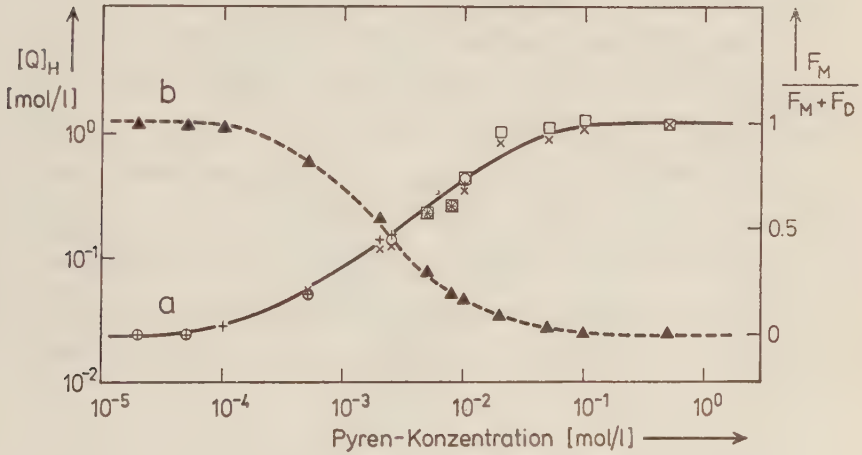


Abb. 20 Kurve a: Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$ der Monomeren und Excimeren des Pyrens

Die Halbwertslöschkonzentrationen wurden durch Messen von Fluoreszenzintensitäten (Monomer +, Excimer ×) und Fluoreszenzlebensdauern bestimmt (Monomer ○, Excimer □)

Kurve b: Relative Monomerenfluoreszenz $\frac{F_M}{F_M + F_D}$ in Abhängigkeit von der Pyren-Konzentration

Wie aus Abb. 20 und Tabelle 12 ersichtlich, ist die Halbwertslöschkonzentration für den Grenzfall, bei dem ausschließlich Excimerenfluoreszenz auftritt, um einen Faktor 50 größer als für das Pyren-Monomere, während sich die Lebensdauern (Tab. 12) von Monomeren- (350 nsec) und Excimeren-Fluoreszenz (50 nsec) nur um einen Faktor 7 unterscheiden. Aus diesen experimentellen Daten ergibt sich nach Formel (31) eine um den Faktor 7,5 größere Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlöschung für das Monomere als für das Excimere ($1{,}2 \cdot 10^8$ resp. $1{,}6 \cdot 10^8$ [$1 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]).

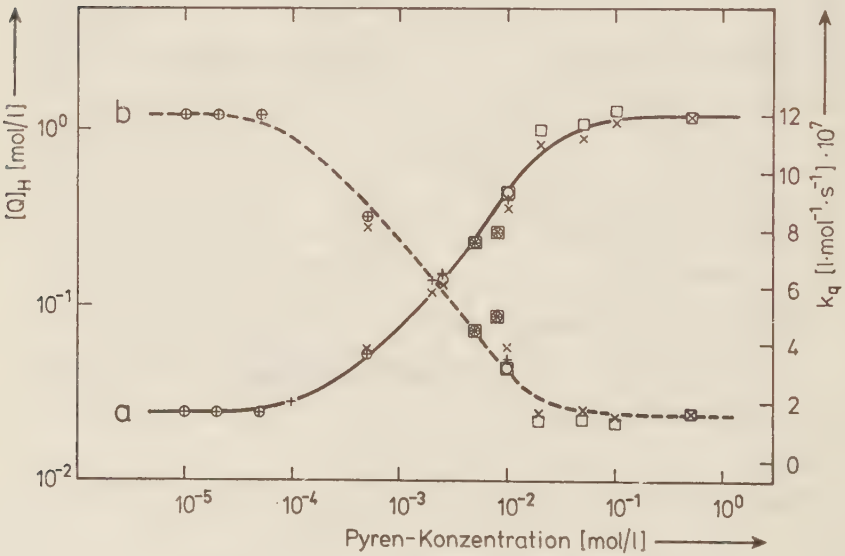


Abb. 21 Kurve a: Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$ der Monomeren und Excimeren des Pyrens

Kurve b: bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_q für die Löschung der Monomeren und Excimeren

Die Symbole sind analog denen wie in Abb. 20.

Mit den Daten aus Tabelle 12 ist der Verlauf der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q in Abhängigkeit der Pyren-Konzentration im halb-logarithmischen Maßstab (Kurve b) in Abbildung 21 dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde in Abb. 21 die Halbwertslöschkonzentration $[Q]_H$ in Abhängigkeit der Pyren-Konzentration im doppelt-logarithmischen Maßstab (Kurve a) miteingezeichnet.

1,2-Benzanthracen bildet im Vergleich zum Pyren nur ein schwach gebundenes Excimeres, bei dem bereits unterhalb Raumtemperatur die Dissoziation den Konzentrationsumschlag bestimmt. Obwohl selbst bei sehr hohen 1,2-Benzanthracen-Konzentrationen (max. Löslichkeit in Benzol bei Raumtemperatur $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ [Mol/l]) das Assoziationsgleichgewicht (siehe Gl. (75)) nur unvollständig eingestellt ist, findet man auch bei dieser Verbindung eine eindeutige Abnahme der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q für die Löschung der Monomeren und Excimeren mit zunehmender 1,2-Benzanthracen-Konzentration (siehe Abb.22 und Tab. 13).

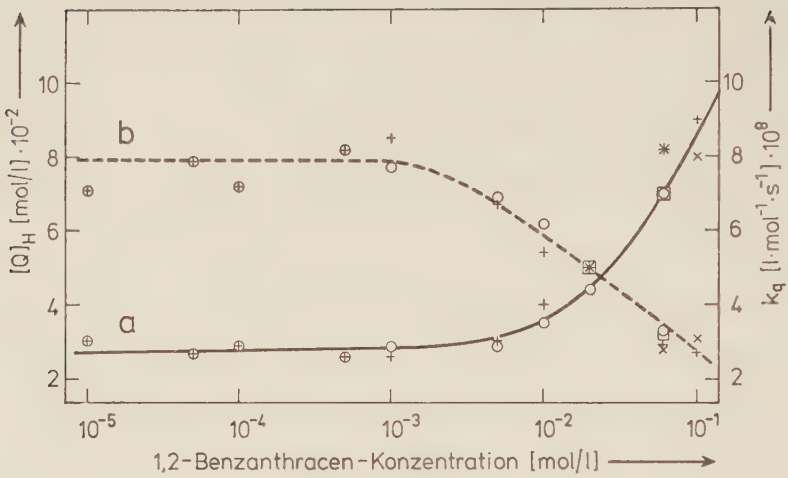


Abb. 22 Kurve a: Halbwertslöschkonzentrationen $[Q]_H$ der Monomeren und Excimeren des 1,2-Benzanthracens

Kurve b: bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_q für die Löschung der Monomeren und Excimeren

Die Symbole sind analog denen wie in Abb. 20.

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell (Kap. V) und aufgrund der bekannten Termschemata des Pyren- resp. 1,2-Benzanthracen-Monomeren und Excimeren [130,131] läßt sich dieser Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten wie folgt verstehen:
Bei Annahme reiner Anregungs-Resonanzwechselwirkung ergibt sich beim Übergang zum Excimeren eine Aufspaltung der niedrigsten Zustände des Monomeren in der in Abb. 23 angedeuteten Weise.

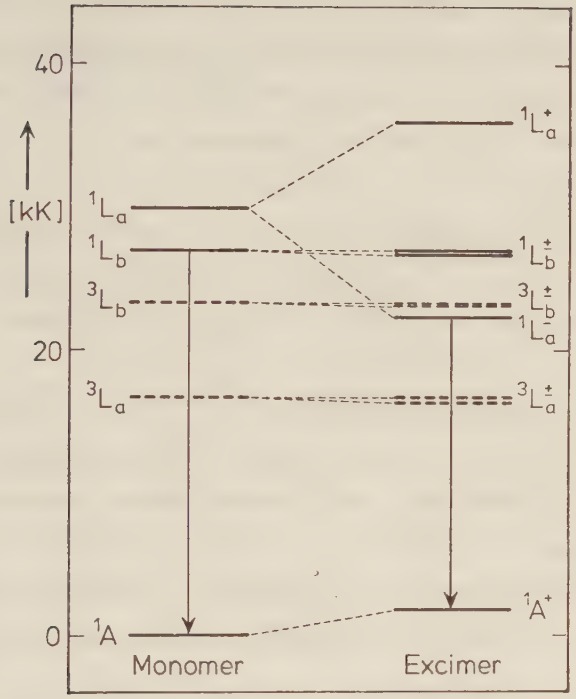


Abb. 23 Schematisches Termschema für das Monomere und Excimere des Pyrens

Sie ist in erster Näherung gleich der Energie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden Übergangsmomenten M_1 und M_2 der Einzelmoleküle [130]. Da der niedrigste Singlett-Anregungszustand ^1L_b des Pyrens resp. 1,2-Benzanthracens ein sehr geringes Übergangsmoment besitzt, spaltet dieser daher im Excimeren kaum auf. Dicht über dem ^1L_b-Zustand liegt ein zweiter Anregungszustand ^1L_a mit hohem Übergangsmoment. Dieser Term spaltet stark auf, so daß seine Komponente $^1L_a^-$ den niedrigsten Singlett-Anregungszustand des Excimeren ergibt (Abb. 23). Dagegen spalten

die Triplett-Terme wegen des äußerst geringen Übergangsmomentes zum Grundzustand im Excimeren nicht auf und werden auch nicht wesentlich verschoben [130], so daß der fluoreszierende Zustand $^1L_a^-$ des Excimeren unterhalb den Komponenten des ^3L_b -Zustandes zu liegen kommt (siehe Abb. 23). In diesem Fall wird die strahlungslose Desaktivierung zum niedrigsten Triplett-Zustand ^3L_a über einen größeren Energieabstand und daher mit kleinerer Geschwindigkeitskonstanten erfolgen, weil der im Excimeren umzusetzende Betrag an Elektronenanregungsenergie in Kernschwingungsenergie größer ist als im Monomeren.

Nimmt man an, dieser Energieabstand ($^1L_a^- - {}^3L_a$) ergibt sich aus der in Abb. 15 (S. 96) dargestellten Korrelation zwischen Geschwindigkeitskonstanten k_q und Energiedifferenz der interkombinierenden Terme, so bestimmt man einen Wert von $\sim$5,9 kK für die Energielücke unter der Voraussetzung einer konstanten Energielage des ^3L_a -Zustandes beim Übergang vom Monomeren zum Excimeren.

Nach einem von STEVENS und BAN [132] entwickelten Potentialkurvenschema ist der Grundzustand des Excimeren ($^1A^+$) gegenüber dem des Monomeren (^1A) angehoben (siehe hierzu auch Abb. 23). Durch die Bestimmung des Energieabstandes ($^1L_a^- - {}^3L_a$) mit der in dieser Arbeit gefundenen Korrelation (Kap. V) und dem Fluoreszenzspektrum des Excimeren ergibt sich die Möglichkeit, die Anhebung des Grundzustandes des Excimeren gegenüber dem des Monomeren zu bestimmen.

Der Energieabstand ($^1L_a^- - {}^3L_a$) beträgt im Pyren-Excimeren $\sim$5,9 kK, das Fluoreszenzmaximum des Excimeren liegt in benzolischer Lösung bei 20,8 kK und die Triplettenergie T_1 ($\hat{=}\ ^3L_a$) des Pyrens ist 16,9 kK [16d]. Damit wäre der Grundzustand des

Pyren-Excimeren ($^1A^+$) gegenüber dem des Monomeren (^1A) um $\sim$2 kK angehoben. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von BIRKS und KAZZAZ [133] ermittelten Ergebnis, welches durch Messen der Bindungsenergie des Pyren-Excimeren erhalten wurde.

VII. INNERER SCHWERATOMEFFEKT

1. Einfluß von Schweratom-Substituenten auf die Fluoreszenzausbeute

Durch die Einführung von schweren Atomen (oder genauer: Atomen mit höheren Kernladungszahlen) als Substituenten in einen aromatischen Kohlenwasserstoff wird die Spin-Bahn-Kopplung im π-Elektronensystem erhöht (siehe Kap. II.2). Man erwartet daher als generelles Phänomen, daß zum Beispiel in einer bromierten Verbindung die Häufigkeit des spin-verbotenen strahlungslosen Elektronenübergangs aus dem Singlett- in das Triplettsystem signifikant größer und damit die Quantenausbeute der konkurrierenden Fluoreszenz signifikant kleiner ist als im entsprechenden Kohlenwasserstoff ("innerer Schweratom-Effekt") [2c].

In Kapitel V dieser Arbeit wurde eine Reihe von Systemen gefunden, deren Fluoreszenzen selbst im reinen Schweratom-Lösungsmittel (Jodalkane) praktisch nicht geschwächt werden. Empirisch lassen sich 3 Fälle der Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratomeffekt klar unterscheiden:

Fall A : Verbindungen mit einem niedrigsten ^1L_b -Anregungszustand werden gelöscht (Beispiel: Pyren)

Fall C : Verbindungen mit einem niedrigsten ^1L_a -Anregungszustand und einem wesentlich ($>$ 5 kK) darüber liegenden ^1L_b -Zustand werden nicht gelöscht (Beispiel: Perylen)

Fall B : Dazwischen gibt es Verbindungen, bei denen der ^1L_b -Zustand nur etwas oberhalb des niedrigsten ^1L_a -Anregungszustandes liegt. Hier erfolgt die Löschung

durch thermische Aktivierung (Beispiel: 9- und 9,10-substituierte Anthracene)

Das Modell in Kap. V erklärt diese Beobachtungen, wonach für eine effektive Fluoreszenzlöschung - neben der Anwesenheit eines Schweratom-Störers - der Energieabstand $\Delta E(S_1 - T_n)$ zwischen dem fluoreszenzfähigen niedrigsten Singlett-Anregungszustand und dem kombinierenden Triplettzustand T_n klein sein muß.

So müßte im Fall C (Beispiel: Perylen) ein Betrag von ca. 10 kK (Kap. V.3.2) in Schwingungsanregungsenergie während des Übergangs von S_1 in das Triplettsystem mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $\sim 10^8$ [sec^{-1}] umgewandelt werden, um mit der Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz konkurrieren zu können. Die Untersuchungen von SIEBRAND [60] über die Geschwindigkeitskonstanten für strahlungslose $T_1 \rightsquigarrow S_o$-Übergänge ergeben für eine Energielücke von 10 kK eine Geschwindigkeitskonstante $\sim 10^{-3}$ [sec^{-1}] für aromatische Kohlenwasserstoffe. Von den Verbindungen des Falles A weiß man, daß bei Bromsubstitution des Kohlenwasserstoffes die Geschwindigkeitskonstante der Interkombination um ca. Faktor 100 zunimmt.
Diese Abschätzung führt zu einer Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen $S_1 \rightsquigarrow T_n$-Überganges für Bromsubstituierte Moleküle des Falles C, die immer noch um Faktor $\sim 10^3$ kleiner ist als die Geschwindigkeitskonstante des strahlenden $S_1 \longrightarrow S_o$-Überganges in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

Da Halogensubstitution das Termschema eines aromatischen Kohlenwasserstoffes nur unwesentlich beeinflußt, sollte deshalb die Fluoreszenzquantenausbeute bromierter Verbindungen des Falles C

mit der von unsubstituierten Kohlenwasserstoffen vergleichbar sein, wenn die Termbedingung des für den äußeren Schweratomeffekt entwickelten Modells (Kap. V) auch für die innere Schweratom-Störung gilt. So müßte dann zum Beispiel beim Mono- und Dibromperylen kein innerer Schweratomeffekt feststellbar sein. Um dies experimentell zu prüfen, wurden von Perylen, 3-Bromperylen und 3,9-Dibromperylen (jeweils $2 \cdot 10^{-5}$ molare Lösungen) die Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufgenommen, sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten (relativ zum Literaturwert von Perylen [134]) und die Fluoreszenzabklingzeiten bei Raumtemperatur ($22^{\circ}C$) gemessen. Die Fluoreszenzdaten sind in Tab. 14 zusammengestellt. Synthese und Reinigung der Mono- und Dibromperylene sind unter anderem bei DREESKAMP, KOCH u. ZANDER [135] aufgeführt.

Tab. 14 Fluoreszenzdaten zum "inneren Schweratom-Effekt"

Fall	Verbindung	Lösungsmittel a)	Temperatur [^{o}K]	Lage der O-O-Bande (Fluoreszenz) [cm^{-1}]	Fluoreszenzquantenausbeute	Fluoreszenzlebensdauer [nsec]
A	Pyren	B	295	--	--	348
	3-Brompyren	B	295	--	--	1,4
B	9-Bromanthracen	DMB+P	295	--	0,018	--
	9-Bromanthracen	DMB+P	210	--	0,12	--
	9-Bromanthracen	DMB+P	< 110	--	ca. 1	--
C	Perylen	T	295	22 200	0,98	4,8
	3-Bromperylen	T	295	21 900	0,96	4,2
	3-Bromperylen	T+JP	295	21 900	0,96	4,2
	3,9-Dibromperylen	T	295	21 500	0,95	4,0
	3,9-Dibromperylen	T+JP	295	21 500	0,95	4,0

a) B = Benzol; T = Toluol; DMB+P = 2,2-Dimethylbutan + n-Pentan 8 : 3 (Vol.-Teile);
T + JP = 20 Vol.-% Toluol + 80 Vol.-% 1-Jodpropan

2. Diskussion

Die Bromsubstitution hat beim Perylen erwartungsgemäß keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der in Absorption und Fluoreszenz beobachtbaren Elektronenübergänge. Aus anderen Beispielen weiß man, daß auch die Lage des Phosphoreszenzüberganges bei aromatischen Systemen durch Bromsubstitution nicht signifikant beeinflußt wird [55c]. Daher darf man annehmen, daß die Termdifferenz zwischen S_1 und dem nächst benachbarten, tiefer liegenden Triplettzustand T_n ($\equiv T_1$) bei den Bromperylenen wie beim Kohlenwasserstoff ca. 10 kK beträgt (siehe Abb. 24, Fall C).

Die Fluoreszenzausbeuten der bromierten Perylene sind mit der des Perylens praktisch identisch (Tabelle 14, S. 158). Damit wurde erstmalig nachgewiesen, daß Bromsubstitution in einem aromatischen Kohlenwasserstoff nicht generell zu einer beobachtbaren Erniedrigung der Fluoreszenzausbeute führt.

Weiterhin wird weder die Fluoreszenzquantenausbeute noch die Fluoreszenzlebensdauer von Perylen, Mono- und Dibromperylen bei Zugabe von 1-Jodpropan zum Lösungsmittel geändert (siehe Tab. 14).

Ein kleiner Unterschied in den Fluoreszenzlebensdauern dieser Verbindungen wird in Übereinstimmung mit einer geringen Änderung der Extinktionskoeffizienten beobachtet (siehe hierzu Kap. II.4).

Als Beispiel für eine Verbindung mit einem niedrigsten ^1L_b - Anregungszustand (Fall A) wurden die Daten für Pyren und 3-Brompyren in Tabelle 14 angegeben. Hier hat Bromsubstitution eine drastische Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer zur Folge

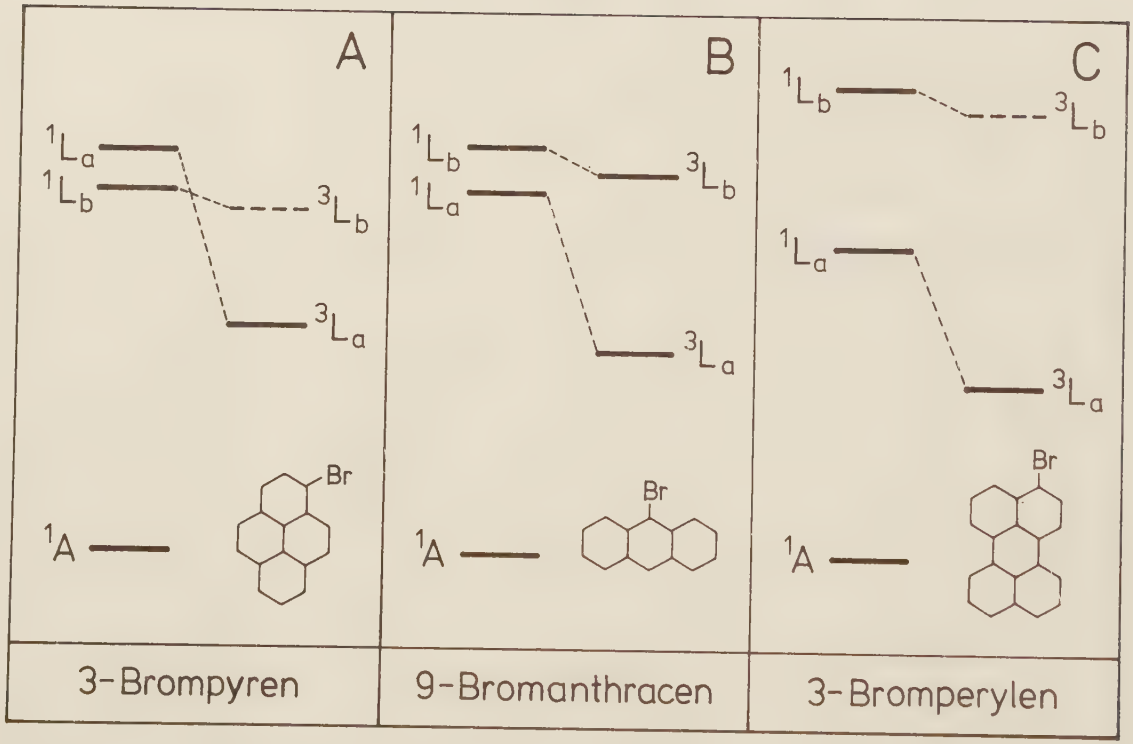


Abb. 24 Schematisches Termschema für die drei diskutierten Fälle (—— bekannt, ---- abgeschätzt)

(Tab. 14) und eine gemessene große bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_q der Fluoreszenzlöschung durch Jodalkane (Kap. V) ist in Übereinstimmung mit einer kleinen Energielücke $\Delta E(S_1 - T_n)$ zwischen Singlett-S_1-Zustand und dem kombinierenden Triplettzustand $T_n \equiv {}^3L_b$ (vergleiche Abb. 24, Fall A).

Seit den Arbeiten von BOWEN und SAHU [79] weiß man, daß die Fluoreszenzquantenausbeuten von 9- und 9,10-substituierten Anthracenen temperaturabhängig sind und mit sinkender Temperatur zunehmen (siehe Kap. V.7). Die hierbei gemessene Aktivierungsenergie E_a wird als eine Energie gedeutet, durch die ein Molekül im Schwingungszustand (v= 0) des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 in ein höher angeregtes Schwingungsniveau (v= 1, 2, ...) des gleichen elektronischen Zustandes $S_{1,v}$ übergeführt wird. Nach BOLTZMANN beschreibt der Exponentialausdruck $\exp(-E_a/k \cdot T)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit des energetischen Niveaus $S_{1,v}$ bei der Temperatur T, wobei E_a ($\equiv E_{isc}$) die Energiedifferenz zwischen $S_{1,v}$ und $S_{1,o}$ ist (Abb. 19, Schema B).
Mit Gleichung (74) ergibt sich aus Gleichung (13) für die Fluoreszenzquantenausbeute die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\frac{1}{\phi_F^o} - 1 = \frac{k_d^o}{k_f} + \frac{k_d^1}{k_f} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \qquad (76)$$

Es ist weiterhin bekannt (Kap. V.7), daß für viele Anthracen-Derivate die Fluoreszenzquantenausbeute bei tiefen Temperaturen den Wert 1 erreicht ($k_d^o = 0$). Als ein Beispiel hierfür ist in Abb. 25 der Verlauf zwischen der Fluoreszenzquantenausbeute

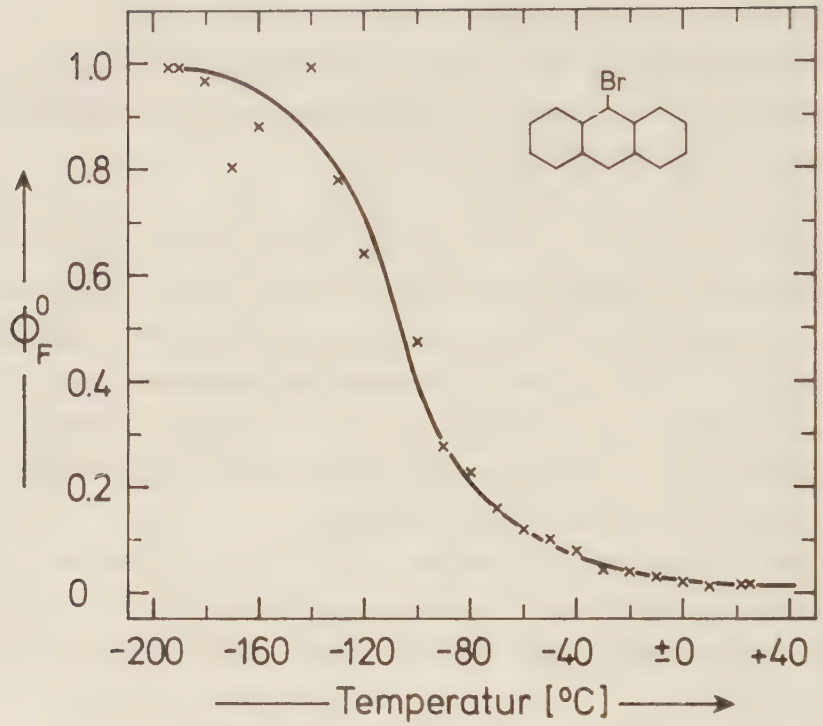


Abb. 25 Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F^0 von 9-Bromanthracen in Abhängigkeit von der Temperatur T (Lösungsmittel 2,2-Dimethylbutan + n-Pentan 8 : 3 Vol.-Teile, Konzentration $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)

ϕ_F^0 und der Temperatur T von 9-Bromanthracen dargestellt. Mit fallender Temperatur nähert sich die Fluoreszenzausbeute asymptotisch dem Grenzwert 1 (siehe Abb. 25 und Tab. 14). In diesem Fall gilt statt Gleichung (76) die vereinfachte Beziehung:

$$\frac{1}{\phi_F^o} - 1 = \frac{k_d^1}{k_f} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \qquad (77)$$

Logarithmieren ergibt zwischen $\ln(1/\phi_F^o - 1)$ und $1/T$ die Gleichung einer Geraden mit der Steigung $-E_a/k$:

$$\ln\left(\frac{1}{\phi_F^o} - 1\right) = -\frac{E_a}{k \cdot T} + \ln\frac{k_d^1}{k_f} \qquad (78)$$

Die an 9-Bromanthracen gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nach Gleichung (78) ausgewertet. Die graphische Auftragung nach Gleichung (78) zeigt in Abbildung 26, daß die Linearität und damit Gl. (78) in dem verwendeten Temperaturintervall gut erfüllt ist. Daraus muß gefolgert werden, daß für die temperaturunabhängige Desaktivierungsgeschwindigkeitskonstante k_d^o gilt: $k_D^o = 0$ oder wenigstens $k_d^o \ll k_f$. Die auf diese Art gewonnene Aktivierungsenergie E_a wurde für 9-Bromanthracen zu $1080 \pm 100\ cm^{-1}$ bestimmt (siehe Abb. 26).

Ein Molekül im Zustand $S_{1,v}$ kann nur durch Vorgänge desaktiviert werden, die nicht zur Fluoreszenz beitragen. Verschiedene Arbeiten über die meso-substituierten Anthracene zeigten (s. Kap. V.7), daß solch ein Molekül im Zustand $S_{1,v}$ nur durch einen Übergang in das Triplettsystem desaktiviert wird und es gilt: $E_a = E_{isc}$ und $k_d^o = k_{isc}^o$. Die Konstante $k_d^1 = (\equiv k_{isc}^1)$ stellt in diesem Fall die Geschwindigkeitskonstante für den isoenergetischen und damit temperaturunabhängigen Singlett-Triplett-Übergang $S_{1,v} \rightsquigarrow T_n$ dar (siehe Abb. 19, Schema B und Abb. 24, Fall B).

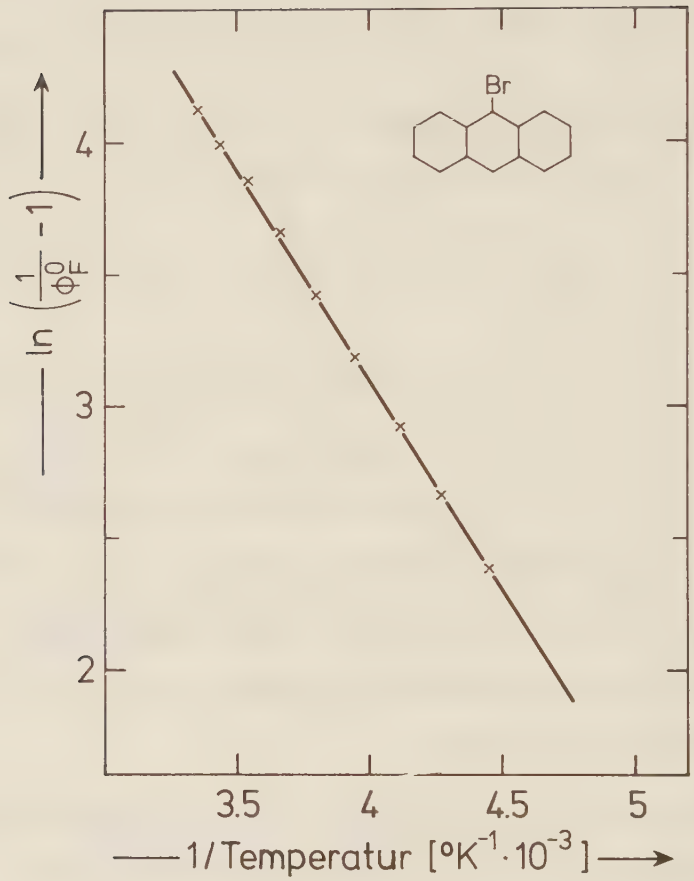


Abb. 26 Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzquantenausbeute von 9-Bromanthracen und der Temperatur nach Gleichung (78)

(Lösungsmittel 2,2-Dimethylbutan + n-Pentan 8 : 3 Vol.-Teile, Konzentration $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)

Die an 9-Bromanthracen gemessene Aktivierungsenergie von 1080 $\pm$ 100 cm^{-1} ist auch in Übereinstimmung mit der Annahme, wonach

im Anthracen der ^1L_b -Zustand nur einige kK über dem längstwelligen ^1L_a -Zustand liegt und die Energieaufspaltung ^1L_b - ^3L_b klein ist.

Die drastische Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute von 9-Bromanthracen mit abnehmender Temperatur (Tab. 14 und Abb. 25) beweist unter anderem, daß die strahlungslose Desaktivierung des S_1-Zustandes nicht über den energetisch tiefer liegenden Triplettzustand T_1 ($\equiv {}^3L_a$) erfolgt, sondern primär über den höheren Zustand ^3L_b (siehe Abb. 24, Fall B). Denn bei tiefer Temperatur reicht die thermische Aktivierung für den strahlungslosen Interkombinationsprozeß $S_1 \rightsquigarrow T_2$ ($\equiv {}^3L_b$) zum höheren Triplett-Zustand ^3L_b nicht aus, und eine, selbst durch Schweratom-Substitution (hier: Brom) induzierte Interkombination zum niedrigsten Triplettzustand T_1 ist aufgrund der großen Energielücke ΔE (S_1 - T_1) von ca. 10 kK unmeßbar klein. Deshalb erreicht die Fluoreszenzquantenausbeute des 9-Bromanthracens praktisch den Grenzwert 1 bei tiefer Temperatur (siehe Abb. 25).

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum inneren Schweratom-Effekt sind folgende:

a) Das in Kapitel V dieser Arbeit entwickelte Modell für den äußeren Schweratomeffekt besitzt ebenso Gültigkeit für den inneren Schweratomeffekt.

b) Nach diesem Modell wird die Fluoreszenz aromatischer Systeme sowohl im inneren als auch im äußeren Schweratomeffekt nur dann gelöscht, falls die Energielücke zwischen den kombinierenden Termen signifikant kleiner ist als 10 kK.

c) Für Moleküle, mit einem ^1L_b - wesentlich über dem ^1L_a -Zustand, gibt es keine solche Triplettzustände T_n zwischen S_1 und T_1. Deshalb wird bei diesen Systemen keine Abnahme der Fluoreszenzausbeute mit Schweratom-Substitution beobachtet.

d) Da ein innerer Schweratomeffekt für dieselbe Reihe von Verbindungen nicht beobachtet wird wie auch für die im äußeren Schweratomeffekt, so kann das Argument [136] ausgeschlossen werden, es bestehe nur deshalb kein äußerer Schweratomeffekt, weil besondere chemische Wechselwirkungen (z.B. Bildung von CT-Komplexen) zwischen dem lumineszenzfähigen System und dem Löschmolekül fehlen.

3. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungsenergie

Nach einer Regel von WAWILOW [137] ist die Quantenausbeute der Fluoreszenz von Lösungen reiner Stoffe über einen mehrere Absorptionsgebiete umfassenden Wellenlängenbereich von der anregenden Wellenlänge unabhängig und fällt bei antistokesscher Erregung jenseits des langwelligsten Absorptionsmaximums steil ab. Diese in vielen Fällen festgestellte Konstanz der Fluoreszenzquantenausbeute in kondensierter Phase zwingt zu der Annahme, daß der Übergang zwischen Elektronenanregungszuständen höherer und niedriger Energie rascher als jeder Desaktivierungsprozeß verläuft [5,138].

Jedoch sind Ausnahmen von der WAWILOW'schen Regel dann möglich, wenn der eigentliche Emissionsprozeß mit intra- oder intermolekularen Relaxationsprozessen, deren Relaxationszeiten groß gegenüber der Fluoreszenzabklingzeit τ_F^o sind, gekoppelt ist. So führen alle Prozesse, die noch vor Erreichen des niedrigsten angeregten Singlettzustandes oder vor dessen thermischer Gleichgewichtseinstellung stattfinden, zu einer Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes. Diese Abhängigkeit kann aber auch anders, nämlich durch Abweichungen von der normalen Desaktivierungskaskade (siehe Kap. II.1), z.B. durch einen strahlungslosen Interkombinationsprozeß $S_2 \rightsquigarrow T_n$ ($n \geq 2$) in Abbildung 3, zustandekommen [22]. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, am Beispiel des 2-Bromnaphthalins zu zeigen.

Obwohl Bromsubstitution das Interkombinationsverbot wesentlich

entschärft und somit z.B. den strahlungslosen Prozeß $S_2 \rightsquigarrow T_n$ katalysiert, eignete sich das System Bromnaphthalin dennoch nicht, eine solche Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungsenergie zu demonstrieren. Die Gründe sind folgende:

a) Aus experimentellen spektroskopischen Beobachtungen kann man schließen, daß für die Singlettzustände S_1 und S_2 ein T_2-Zustand der nächst benachbarte, tiefer liegende Triplett-Zustand ist [16j,70a].

b) Nimmt man an, daß außer dem Zustand T_2 kein weiterer benachbarter Triplett-Zustand vorhanden ist, über den eine strahlungslose Desaktivierung erfolgen kann, so ist die Energiedifferenz $(S_2 - T_2)$ erheblich größer als die Energiedifferenz $(S_1 - T_2)$, nämlich 4,2 kK resp. 1,4 kK. Deshalb ist die Häufigkeit für den Prozeß $S_2 \rightsquigarrow T_2$ kleiner als die des Überganges $S_1 \rightsquigarrow T_2$.

c) Die Lebensdauer des S_2-Zustandes ist um Größenordnungen kleiner als die des S_1-Zustandes und die Energielücke $(S_2 - S_1)$ gering. Damit ist es unwahrscheinlich, daß der spin-verbotene Prozeß $S_2 \rightsquigarrow T_2$ mit dem spin-erlaubten Übergang $S_2 \rightsquigarrow S_1$ (internal conversion) im Bromnaphthalin-Molekül konkurrieren kann.

Vermutlich brauchbare Systeme, an denen ein strahlungsloser Interkombinationsprozeß $S_2 \rightsquigarrow T_2$ beobachtet werden kann, sind solche (Schweratom-substituierte) Verbindungen, deren Termschema analog dem von schwerlöschbaren Systemen ist (siehe Abb.

16, S. 98). Der Effekt der Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute aufgrund des von der normalen Desaktivierungskaskade abweichenden strahlungslosen Prozesses $S_2 \rightsquigarrow T_2$ ist gering.

Experimentelle Möglichkeiten, solche Interkombinationsübergänge aus höher angeregten Singlettzuständen S_m ($m \geq 2$) zu bestimmen, bestehen z.B. im Messen der Änderung der Triplett-Quantenausbeute durch Triplett-Triplett-Absorption.

Eine andere, zweckmäßige Methode wäre die Anwendung der Triplett-Triplett-Annihilation. Bei vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die primäre Besetzung eines höheren angeregten Singlettzustandes S_m ($m \geq 2$) bei der Triplett-Triplett-Annihilation energetisch möglich. So konnte kürzlich die primäre Besetzung von S_m durch die von S_m ausgehende verzögerte Fluoreszenz $S_m \longrightarrow S_o + h \cdot \nu_m$ nachgewiesen werden [139]. Ein Interkombinationsprozeß $S_2 \rightsquigarrow T_2$ würde dann im allgemeinen eine Zunahme der Quantenausbeute an verzögerter Fluoreszenz $h \cdot \nu_m$ zur Folge haben.

Beobachtet wurde jedoch an 2-Bromnaphthalin-Lösungen eine Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Phosphoreszenz- und Fluoreszenzintensität P_o/F_o von der Wellenlänge des erregenden Lichtes, die auf eine irreversible chemische Umwandlung zurückzuführen ist.

Eingesetzt wurde reinstes 2-Bromnaphthalin (siehe Kap. IV.1), welches frei von Spuren an Naphthalin und anderen Verunreinigungen war. Für die Messung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei $-192^{\circ}C$ im Verdampferkryostat (Kap. IV.2)

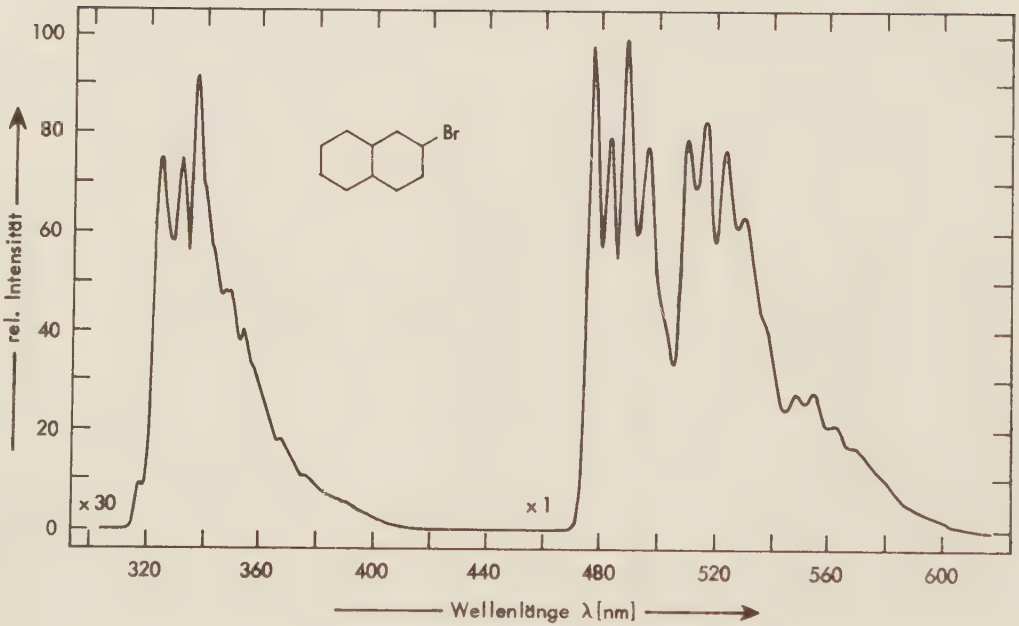


Abb. 27 Unkorrigiertes Spektrum der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von 2-Bromnaphthalin

(Lösungsmittel 2,2-Dimethylbutan + n-Pentan 8 : 3 Vol.-Teile; Temperatur 81°K)

wurden $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen verwendet. Als Lösungsmittelmatrix diente ein Gemisch aus 2,2-Dimethylbutan + n-Pentan (8 : 3 Vol.-Teile), welches bei tiefer Temperatur glasartig erstarrt (siehe Kap. IV.6).

Ein Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von reinem 2-Bromnaphthalin wird in Abb. 27 gezeigt.

Die Erregung des S_1-Zustandes erfolgte mit Licht von 306, 300 und 290 nm, für die Anregung des S_2-Zustandes wurde Licht der Wellenlänge 284, 271 und 260 nm benutzt. Gemessen wurde an einer unbelichteten 2-Bromnaphthalin-Probe der Quotient aus Phosphoreszenz- und Fluoreszenzintensität P_o/F_o in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge λ_{err}. Diese Probe wurde 90 Minuten lang belichtet (λ_{err} = 284 nm) und wiederum der Quotient P_o/F_o bestimmt. Die gemessenen Daten sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tab. 15 Abhängigkeit des Verhältnisses P_o/F_o von der Anregungswellenlänge am 2-Bromnaphthalin

Anregungswellenlänge λ_{err} nm	unbestrahlte 2-Bromnaphthalin-Lösung P_o / F_o	bestrahlte 2-Bromnaphthalin-Lösung P_o / F_o	Anregungszustand
306	30,0	11,5	S_1
300	32,4	10,5	S_1
290	29,4	8,6	S_1
284	32,0	7,8	S_2
271	29,4	6,4	S_2
260	29,4	5,3	S_2

Für die unbestrahlte Probe an reinem 2-Bromnaphthalin wurde innerhalb der Meßgenauigkeit Konstanz für den Quotienten P_o/F_o festgestellt, während nach 90-minutiger Bestrahlung eine eindeutige Abhängigkeit des Verhältnisses P_o/F_o von der Anregungswellenlänge beobachtet wird:

1) Der Quotient P_o/F_o der belichteten Probe nimmt gegenüber dem der unbelichteten Substanz-Lösung um Faktor $\gtrsim 3$ ab (Tab. 15). Dies ist weitgehend auf eine Zunahme der Fluoreszenzintensität zurückzuführen (siehe Abb. 28), da die Phosphoreszenzintensität sich nur geringfügig durch die Bestrahlung verringerte.

2) Das Verhältnis P_o/F_o der bestrahlten Probe wird mit zunehmender Anregungswellenlänge deutlich größer (Tab. 15). Dies beruht auf einer Verminderung der Fluoreszenzintensität mit abnehmender Anregungsenergie, da die Phosphoreszenzintensität sich nicht meßbar änderte.

Beobachtet wird nach der Bestrahlung eine Änderung der Verteilungsfunktion des Fluoreszenzspektrums (siehe Abb. 28), deutlich sichtbar z.B. an dem Auftreten einer kürzerwelligen Schwingungsbande bei 322 nm, während die Verteilungsfunktion des Phosphoreszenzspektrums konstant blieb. Das neu gebildete Produkt wurde mittels Fluoreszenz-, Absorptions- und Anregungs-Spektroskopie sowie gaschromatographisch eindeutig als Naphthalin identifiziert, welches durch Abspaltung eines Bromatoms aus dem 2-Bromnaphthalin entsteht.
Da die Fluoreszenzquantenausbeute von Naphthalin wesentlich größer ist als die des Bromnaphthalins (Faktor >100), dagegen sich die Phosphoreszenzquantenausbeuten der beiden Substanzen

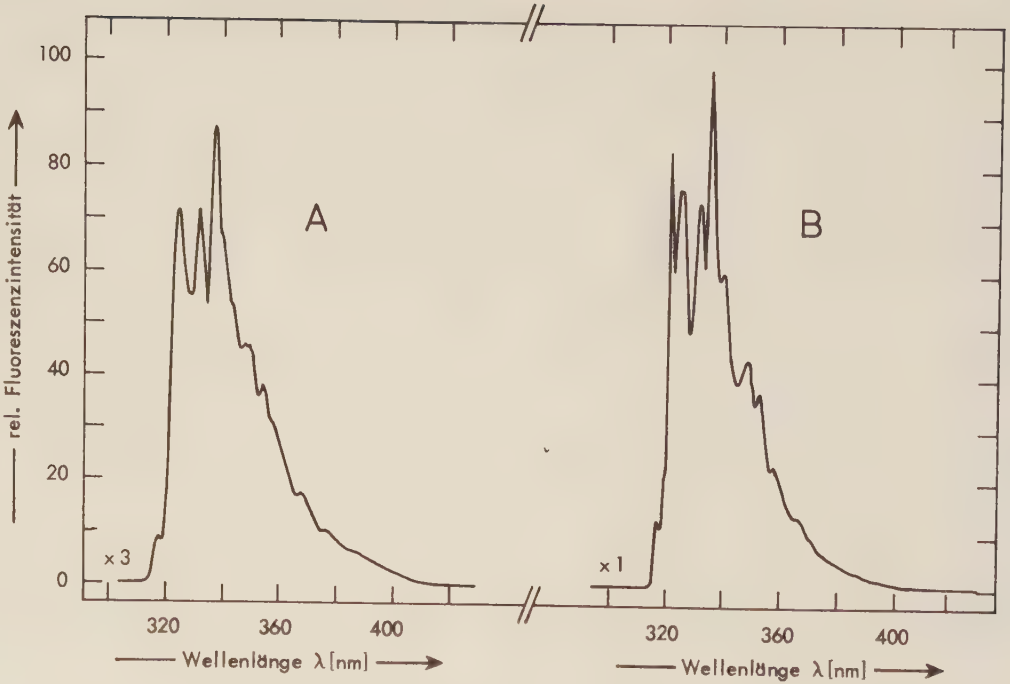


Abb. 28 Fluoreszenzspektrum von 2-Bromnaphthalin bei 81°K

Fall A: unbestrahlte Probe

Fall B: bestrahlte Probe (λ_{err} = 284 nm)

nicht wesentlich unterscheiden (Faktor ~ 2) [29], nimmt mit zunehmender Bestrahlungsdauer aufgrund der Photoreaktion des 2-Bromnaphthalins unter Bildung von Naphthalin das Verhältnis zwischen Phosphoreszenz- und Fluoreszenzintensität P_o/F_o ab. Die Wellenlängenabhängigkeit des Quotienten P_o/F_o der belichteten 2-Bromnaphthalin-Lösung (siehe Tab. 15) beruht auf einer unterschiedlichen Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten für 2-Bromnaphthalin resp. Naphthalin von der Wellenlänge. So besitzt insbesondere der Extinktionskoeffizient der S_1-Absorptionsbande des Naphthalins eine andere Abhängigkeit von der Wellenlänge als der des 2-Bromnaphthalins, so daß sich das Verhältnis zwischen Phosphoreszenz- und Fluoreszenzintensität P_o/F_o mit abnehmender Anregungsenergie ändert.

VIII. SCHWERATOM - INDUZIERTE INTERMOLEKULARE SINGLETT ⟶ TRIPLETT - ENERGIEÜBERTRAGUNG

1. Allgemeines

Die energetische Kopplung molekularer Elektronensysteme äußert sich in dem Übergang der Elektronenanregungsenergie von einem Molekül zu einem anderen (siehe Gl. (35), Kap. III.4). Dabei tritt eine mit abnehmendem Abstand rasch zunehmende Rückwirkung des Akzeptoroszillators auf den Donatoroszillator auf.
Die Lebensdauer im angeregten Zustand wird verkürzt, die Fluoreszenz der primär angeregten Moleküle durch den strahlungslosen Übertragungsprozeß, der ein echter Konkurrenzprozeß zur Emission ist, gelöscht. Die Effektivität eines solchen Übergangs hängt außer vom Abstand der wechselwirkenden Partner entscheidend von der Resonanz der Elektronenübergänge in beiden Molekülen, d.h. von der Überdeckung des Emissionsspektrums des Energiedonators D mit dem Absorptionsspektrum des Energieakzeptors A ab (siehe Kap. III.4).

2. Zielsetzung

Eine Singlett-Triplett-Energieübertragung nach Gleichung (79)

$$ {}^1D^* + {}^1A \longrightarrow {}^1D + {}^3A^* \qquad (79) $$

sollte aufgrund bestehender Auswahlregeln (Kap. III.4) sowohl nach dem Coulomb-Mechanismus als auch nach dem Austausch-Mechanismus geringe Wahrscheinlichkeit besitzen, denn die intermole-

kulare Singlett-Triplett-Umwandlung ist wie der analoge innermolekulare Vorgang spin-verboten.

Für die intermolekulare Triplett ⟶ Singlett-Energieübertragung im System Benzophenon (Donator) - Xanthen-Farbstoff (Akzeptor) wurde eine Zunahme der Übergangshäufigkeit beobachtet, wenn Donator und/oder Akzeptor Schweratom-(Chlor, Brom, Jod)-substituiert waren [140].

So erschien es aussichtsreich an Perylen als Modellsubstanz für schwerlöschbare Systeme (Kap. V) einen bisher nicht bekannten Fluoreszenzlöschtyp zu verifizieren, nämlich die Fluoreszenzlöschung durch Schweratom-induzierte intermolekulare Singlett ⟶ Triplett-Energieübertragung:

$$^1D^* + {}^1(A - X) \longrightarrow {}^1D + {}^3(A - X)^* \quad (80)$$

(X= Substituent hoher Kernladungszahl, z.B. Brom)

Denn das Multiplizitätsverbot im Akzeptor wird durch die Schweratom-Störung gelockert, so daß in diesem Fall - trotz geringer Übergangshäufigkeit - die Effektivität des Energieübergangs vergleichbar wird mit der eines multiplizitätserlaubten Prozesses.

Die schwerlöschbaren Verbindungen (z.B. Perylen) sind für den experimentellen Beweis einer Schweratom-induzierten intermolekularen Singlett ⟶ Triplett-Energieübertragung besonders geeignet, da deren Fluoreszenz durch Schweratom-Störung praktisch nicht geschwächt wird (siehe Kap. V und VII), weil ein energetisch benachbarter Triplettzustand bei diesen Systemen fehlt.

Benützt man jedoch eine Schweratom-Löschsubstanz mit einem geeigneten Triplett-Zustand, der energetisch kurz unterhalb des S_1-Zustandes der fluoreszierenden Spezies liegt, so sollte das Molekül (Perylen) durch intermolekularen Singlett ⟶ Triplett-Energieübergang - induziert durch eine Schweratom-Komponente - gelöscht werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Der niedrigste Triplett-Zustand T_1 von 1-Bromnaphthalin (20,65 kK [141]) liegt nur ca. 1,6 kK unter dem S_1-Zustand von Perylen (22,60 kK in toluolischer Lösung), während alle Singlett-Anregungszustände von 1-Bromnaphthalin oberhalb des S_1-Zustandes von Perylen liegen. Beim Brombenzol liegen Singlett- und Triplett-Zustände höher als der S_1-Zustand von Perylen [16k]. In der Tat verhalten sich 1-Bromnaphthalin und Brombenzol im Fluoreszenzlöschexperiment mit Perylen grundsätzlich verschieden. Während Brombenzol ebenso wie die Halogenalkane auch bei hohen Löscherkonzentrationen praktisch keine Fluoreszenzlöschung bewirkt, beobachtet man einen deutlichen Löscheffekt mit 1-Bromnaphthalin. Die Gerade C in Abb. 29 gibt in einer STERN-VOLMER-Auftragung das Fluoreszenzlöschverhalten im System Perylen-Bromnaphthalin in Toluol bei Raumtemperatur wieder.

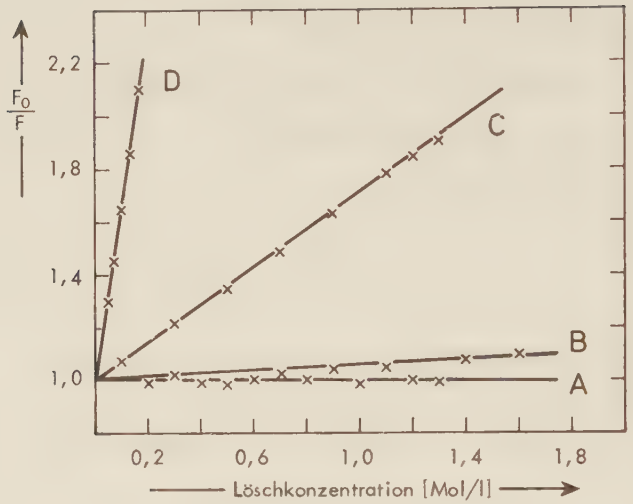


Abb. 29 STERN-VOLMER-Geraden für die Fluoreszenzlöschung von Perylen in Toluol bei Raumtemperatur (Anregungswellenlänge 436 nm)

Löschsubstanzen: Brombenzol (Gerade A), 1-Chlornaphthalin (B), 1-Bromnaphthalin (C), 1-Jodnaphthalin (D)

Die Erregung erfolgte in die längstwellige Absorptionsbande von Perylen (λ_{err} = 436 nm). Die Halbwertslöschkonzentration beträgt 1,4 $\pm$ 0,2 Mol/l. Zum Vergleich ist der Ausdruck (F_o/F) für das System Perylen-Brombenzol unter sonst gleichen Bedingungen aufgetragen (siehe Abb. 29, Gerade A).

Daß es sich bei der beobachteten Löschung der Perylen-Fluoreszenz durch Bromnaphthalin in der Tat um eine Schweratom-indu-

zierte intermolekulare Singlett ⟶ Triplett-Energieübertragung und nicht um den trivialen Prozeß einer Absorption von Perylen-Fluoreszenz durch den Löscher oder Verunreinigungen handelt, ergibt sich aus drei Argumenten:

1) Man erhält aus Messungen der Lebensdauer und der Intensität der Fluoreszenz von Perylen bei Zugabe von 1-Bromnaphthalin identische STERN-VOLMER-Geraden. Ein trivialer Reabsorptionsvorgang würde die Lebensdauer des Sensibilisators nicht verkürzen.

2) Das Fluoreszenzspektrum von Perylen bleibt unverändert.

3) Es wird eine signifikante Zunahme der Löschwirkung in der Reihenfolge 1-Chlornaphthalin, 1-Bromnaphthalin und 1-Jodnaphthalin beobachtet.

Die Geraden B und D in Abb. 29 sind die für 1-Chlor- resp. 1-Jodnaphthalin als Löscher gemessenen STERN-VOLMER-Geraden. Die Lage der Anregungszustände ist bei den drei Halogennaphthalinen sehr ähnlich; wie beim Bromnaphthalin liegt auch beim Chlor- und Jodnaphthalin der T_1-Zustand wenig unterhalb des S_1-Zustandes von Perylen, während die Singlett-Anregungszustände der Halogennaphthaline oberhalb des S_1-Zustandes von Perylen liegen.

Neben Perylen gehört z.B. auch Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyltetracen) zu den Aromaten, deren Fluoreszenz durch Halogenalkane praktisch nicht gelöscht wird, wofür die gleichen Gründe wie beim Perylen verantwortlich gemacht worden sind (Kap. V).

Der fluoreszenzfähige Singlettanregungszustand S_1 von Rubren liegt bei 18,00 kK [142], d.h. unterhalb des T_1-Zustandes von 1-Bromnaphthalin. Deshalb sollte die Fluoreszenz des Rubrens durch Bromnaphthalin nicht gelöscht werden. In Übereinstimmung mit der Vorhersage und den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen wird die Rubren-Fluoreszenz in Toluol bei Raumtemperatur durch 1-Bromnaphthalin selbst bei hohen Löscherkonzentrationen nicht gelöscht.

Bietet man dem fluoreszenzfähigen Singlettanregungszustand S_1 des Rubren-Moleküls z.B. den niedrigsten Triplettzustand T_1 des 9-Bromanthracens (ca. 14 kK) an, der energetisch unterhalb dem S_1-Zustand von Rubren (18,00 kK) liegt, so wird wieder ein Löscheffekt durch 9-Bromanthracen beobachtet (Halbwertslöschkonzentration 5,3 $\pm$ 1 Mol/l in Toluol bei Raumtemperatur).

4. Mechanismus der Energieübertragung

In Kapitel V dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es eine Reihe von Verbindungen mit einem bestimmten Termschema gibt, deren Fluoreszenz in fluider Phase bei Raumtemperatur durch die angewandten äußeren Schweratom-Komponenten (Halogenalkane) praktisch nicht gelöscht wird. Dagegen wird im allgemeinen dann eine Fluoreszenzlöschung bei diesen Systemen beobachtet, wenn eine spektrale Überlagerung zwischen dem Donor-Fluoreszenzspektrum und dem $S_o \longrightarrow T_1$-Absorptionsspektrum des Löschers existiert (Kap. VIII. 3), was die Voraussetzung für einen

strahlungslosen Energieübergang sowohl nach dem Dipol-Dipol-Mechanismus als auch nach dem Austausch-Mechanismus ist (Kap. III.4).

Die Frage, ob die Fluoreszenzlöschung dieser Systeme nach dem Dipol-Dipol-Mechanismus oder nach dem Austausch-Mechanismus verläuft, soll im folgenden beantwortet werden.

Nach den für beide Mechanismen in Kapitel III.4 angegebenen Auswahlregeln, sollte die Löschung der Fluoreszenz durch einen Singlett $\longrightarrow$ Triplett-Energieübergang sowohl über den Coulomb-Mechanismus als auch über den Austausch-Mechanismus "verboten" sein. Dieses Übergangsverbot beruht auf einer Spin-Interkombination im Akzeptormolekül. Es muß jedoch berücksichtig werden, daß Übergänge dieser Art nie streng verboten sind. Interkombinationsübergänge sind teilweise erlaubt durch Mischung von Elektronenzuständen verschiedener Multiplizitäten und insbesondere in der Gegenwart von Atomen höherer Kernladungen. Dennoch führt ein verbotener Übergang im Akzeptor zu geringen Werten von $\varepsilon_A(\tilde{\nu})$, so daß Gleichung (49) in Kapitel III.4 nur kurze Wirkungsabstände ergibt. Bei solchen geringen Abständen müssen auch Austauschterme im Wechselwirkungsoperator berücksichtigt werden [42]. Diese sind im vorliegenden Fall der Schweratom-induzierten Singlett $\longrightarrow$ Triplett-Energieübertragung deshalb wesentlich, weil der Übergang im Akzeptor interkombinationsverboten ist, so daß weder Dipol-Dipol- noch höhere Multipol-Wechselwirkung zu starker Kopplung führt [143]. Damit ist der innere Mechanismus des Energieübergangsprozesses, der die hier untersuchte Fluoreszenzlöschung überwiegend bestimmt, ein Austausch-Mechanismus.

Ein weiteres Argument zugunsten des Austausch-Mechanismus geben die mittleren statistischen Abstände zwischen Donator- und Akzeptor-Molekül. Der ermittelte Abstand bei der Halbwertslöschkonzentration von 1,4 Mol/l im System Perylen/Bromnaphthalin ist so klein (~ 11 Å), wie er für den Austausch-Mechanismus charakteristisch ist [144].

5. Experimentelles

Substanzen: Perylen und Rubren waren hochreine Handelspräparate (s. Kap. IV.1), die ohne weitere Reinigung verwendet wurden. Ihre Fluoreszenz- und Absorptionsspektren stimmten mit Literaturdaten überein.

Die verwendeten Halogen-Aromaten waren ebenfalls Handelspräparate. Ihre Reinigung wurde in Kap. IV.1 und bei ZANDER, DREESKAMP und KOCH [145] beschrieben. Bei allen für die STERN-VOLMER-Messungen verwendeten Lösungen von 1-Chlor- resp. 1-Bromnaphthalin sowie Brombenzol in Toluol lag die Extinktion bei der für die Fluoreszenzmessungen benutzten Anregungswellenlänge für eine Schichttiefe von 10 mm unter 0,005. Lediglich die Lösungen von 1-Jodnaphthalin in Toluol zeigten Extinktionen von 0,01 bis 0,02.

Messungen: Alle Fluoreszenz-, Absorptions- und Abklingzeitenmessungen wurden unter Verwendung quadratischer Küvetten der Schichttiefe 10 mm bei Raumtemperatur durchgeführt. Lösungsmittel war in allen Fällen Toluol. Die Konzentration der Lösun-

gen an Perylen resp. Rubren betrug immer $2 \cdot 10^{-5}$ [Mol/l]. Beim Perylen wurde mit 405 resp. 436 nm angeregt, wobei die Meßergebnisse innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm$ 20 % unabhängig von der Anregungswellenlänge waren. Bei den Messungen mit Rubren wurde mit Licht der Wellenlänge 508 nm angeregt. Bei den Fluoreszenzlöschexperimenten an Rubren mit 9-Bromanthracen als Löschsubstanz war die Anregungswellenlänge 530 nm.

Die Messung der Fluoreszenzabklingfunktionen wurde bereits in Kap. VI.4 beschrieben.

IX. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Kenntnisse über den Einfluß von Atomen hoher Kernladungszahl ("Schweratome") auf den fluoreszierenden niedrigsten Singlettanregungszustand aromatischer Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen in phänomenologischer und theoretischer Hinsicht zu erweitern.

Bekannt war bisher, daß durch Schweratom-Effekte die Spin-Bahn-Kopplung und damit die Häufigkeit von Singlett-Triplett-Interkombinationsübergängen zunimmt. Dieser Prozeß verringert die Fluoreszenzintensität zugunsten der Triplettbevölkerung. Im Grenzfall wird die Fluoreszenz einer gelösten Substanz bei Anwesenheit einer Schweratom-Komponente im Lösungsmittel oder als Substituent im Molekül (äußerer resp. innerer Schweratom-Effekt) vollständig gelöscht. Aus dieser Beobachtung wurde allgemein abgeleitet, daß die Fluoreszenzlöschung von π-Elektronensystemen durch Schweratom-Störung ein generelles Phänomen ist.

Ausgehend von einer isolierten Beobachtung von ZANDER [121], daß die Fluoreszenz von Perylen keinen äußeren Schweratom-Effekt zeigt, wurden durch systematische Untersuchungen Eigenschaften der fluoreszenzfähigen Systeme aufgezeigt, die zu einem Schweratom-Effekt korreliert sind:

Fall A: Verbindungen mit einem niedrigsten ^1L_b -Anregungszustand werden gelöscht (Beispiel: Phenanthren)

Fall B: Verbindungen, in denen der ^1L_b -Zustand wenige kiloKayser (kK) oberhalb des niedrigsten ^1L_a -Anregungszustandes liegt, können durch thermische Aktivierung gelöscht

werden (Beispiel: 9- und 9,10-substituierte Anthracene)

Fall C: Verbindungen mit einem niedrigsten ^1L_a -Anregungszustand und einem wesentlich (> 5 kK) darüber liegenden ^1L_b - Zustand werden nicht gelöscht (Beispiel: Perylen)

Somit ist für die Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratom-Effekt nicht nur die Anwesenheit eines Atoms hoher Kernladungszahl im Lösungsmittel erforderlich, sondern es müssen noch andere Größen für die Löschung der Fluoreszenz von entscheidender Bedeutung sein.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden aus STERN-VOLMER-Geraden und Abklingzeitmessungen die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratom-Effekt (1-Jodpropan) von 32 mehrkernigen aromatischen Systemen in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur bestimmt. Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten überdecken einen Bereich von mehr als 5 Zehnerpotenzen.

Das sehr unterschiedliche Löschverhalten von fluoreszenzfähigen Molekülen im äußeren Schweratom-Effekt führte in dieser Arbeit zur Entwicklung eines allgemein gültigen Modells, das über die bisherigen, allgemein in der Literatur beschriebenen Vorstellungen hinausführt. Es zeigt einen Zusammenhang auf zwischen den Termschemata und dem Fluoreszenzlöschverhalten aromatischer π-Elektronensysteme, ermöglicht Schweratom-Effekte quantitativ vorauszusagen, und macht Aussagen über die Energie gewisser niedrig angeregter Triplett-Zustände:

I. Das sehr unterschiedliche Löschverhalten von aromatischen Systemen im äußeren Schweratom-Effekt wird auf die relative Lage der Triplettzustände zum S_1-Zustand und eine primäre Desaktivierung in den nächst niedrigeren T_n-Zustand zurückgeführt. Je nach Termschema kann es sich bei dem hier als T_n bezeichneten Zustand um den niedrigsten (T_1) oder einen höheren Zustand des Triplett-Systems handeln.

II. Für den Energieabstand zwischen den niedrigsten Singlett- und Triplettanregungszuständen gleicher Konfiguration wird ein jeweils ungefähr gleicher Wert angenommen.
So beträgt die Singlett-Triplett-Aufspaltung zwischen den L_a-Termen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mehr als drei Ringen, wie experimentell gut bekannt ist, nahezu konstant 10 kK.
Die Singlett-Triplett-Aufspaltung für L_b-Terme ist eindeutig kleiner (< 5 kK), da auch in all den Fällen, in denen der Zustand S_1 ein L_b-Zustand ist, der niedrigste Triplett ein L_a-Zustand ist.

III. In allen Fällen, in denen der niedrigste Anregungszustand ein ^1L_b -Zustand ist, findet man große Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Löschreaktion (Fall A). Für diese Moleküle mit einem niedrigsten ^1L_b -Anregungszustand liegt in relativ geringem Abstand (~ 2 kK) der korrelierende Triplett-Term, so daß bei Störung durch ein Schweratom des Lösungsmittels die Interkombination primär zu dem höheren Triplett-Zustand ^3L_b und erst von dort in einem spin-erlaubten Prozeß zum Zustand T_1 ($\equiv {}^3L_a$) erfolgt.

IV. Für Moleküle, in denen der Zustand ^1L_b wesentlich über ^1L_a liegt (ΔE (^1L_b - ^1L_a) > 5 kK), werden um mehrere Zehnerpotenzen kleinere Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung als Maß für die strahlungslose Desaktivierung gemessen (Fall C). In diesen Fällen befindet sich der höhere Triplettzustand ($\equiv {}^3L_b$) um $\gtrsim$ 3 kK über S_1 ($\equiv {}^1L_a$) und damit ist eine thermisch aktivierte Fluoreszenzlöschung nicht möglich. Andererseits ist die direkte strahlungslose Interkombination zum korrelierenden Triplettzustand T_1 ($\equiv {}^3L_a$) durch die große Energielücke ΔE (S_1 - T_1) $\sim$ 10 kK praktisch vollständig unterdrückt.

V. Für diejenigen Fälle, in denen experimentelle S_1 - T_n-Abstände bekannt oder mit Sicherheit abzuschätzen sind, ergibt sich eine gute Korrelation zwischen der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung und dem Energieabstand ΔE (S_1 - T_n), wobei die Geschwindigkeitskonstanten exponentiell mit zunehmender Energiedifferenz der interkombinierenden Terme abnehmen.

Somit fordert das hier beschriebene Modell der Fluoreszenzlöschung von mehrkernigen aromatischen Systemen im äußeren Schweratom-Effekt für eine effektive Fluoreszenzlöschung einen genügend kleinen Energieabstand zwischen dem fluoreszenzfähigen niedrigsten Singlett-Anregungszustand S_1 und dem nächst benachbarten, tiefer liegenden Triplettzustand T_n. Der Grund dafür ist wie auch bei anderen strahlungslosen Prozessen, daß Elektronenanregungsenergie in Schwingungsanregungsenergie umgewandelt werden muß und somit

die Übergangsrate um so kleiner, je größer der Betrag der dabei umzuwandelnden Energie ist.

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell der Fluoreszenzlöschung im äußeren Schweratom-Effekt wurde in dem speziellen Fall für die Monomeren- und Excimeren-Fluoreszenz des Pyrens und 1,2-Benzanthracens geprüft.

Gemessen wird beim Excimeren eine kleinere Geschwindigkeitskonstante der Löschung als im Monomeren. Dies wird durch die stark unterschiedliche Verschiebung von Singlett- und Triplett-Termen bei der Excimeren-Bildung gedeutet. Danach liegt im Excimeren der fluoreszierende Zustand unterhalb des höheren Triplettzustandes $^3L_b^{\pm}$, so daß in diesem Fall die strahlungslose Desaktivierung zum niedrigsten Triplettzustand $^3L_a^{\pm}$ über einen größeren Energieabstand und daher mit kleinerer Geschwindigkeitskonstanten erfolgt.

Auch für den inneren Schweratom-Effekt erwartet man als generelles Phänomen, daß in einer Schweratom-substituierten Verbindung die Häufigkeit des Interkombinationsprozesses aus dem Singlett- in das Triplettsystem signifikant größer und damit die Quantenausbeute der konkurrierenden Fluoreszenz signifikant kleiner ist als im Kohlenwasserstoff.

Gefunden wurde jedoch, daß z.B. an bromierten Perylenen die Fluoreszenzquantenausbeuten praktisch identisch sind mit der des Perylens. Damit wurde erstmalig nachgewiesen, daß Bromsubstitution

in einem aromatischen Kohlenwasserstoff nicht generell zu einer beobachtbaren Erniedrigung der Fluoreszenzausbeute führt.

Es wurde gezeigt, daß das für den äußeren Schweratomeffekt entwickelte Modell ebenso Gültigkeit für den inneren Schweratom-Effekt besitzt.

Da ein innerer Schweratom-Effekt für dieselbe Reihe von Verbindungen nicht beobachtet wird wie auch für die im äußeren Schweratom-Effekt, so kann das Argument ausgeschlossen werden, es bestehe nur deshalb kein äußerer Schweratom-Effekt, weil besondere chemische Wechselwirkungen (z.B. Bildung von CT-Komplexen) zwischen dem lumineszenzfähigen System und dem Löschmolekül fehlen.

Die extrem schwere Löschbarkeit der Fluoreszenz von Perylen (als Modellsubstanz für schwer löschbare Systeme, Fall C) durch Halogenalkane und die hierfür gegebene Deutung ermöglichten am Beispiel von Perylen die Verifizierung eines bisher nicht bekannten Fluoreszenzlöschtyps:
Die Fluoreszenzlöschung durch Schweratom-induzierte intermolekulare Singlett⟶Triplett-Energieübertragung.
Die Bedingung dabei ist, daß die Löschsubstanz einen geeigneten Triplett-Zustand besitzt, der energetisch kurz unterhalb des S_1-Zustandes der fluoreszierenden Spezies liegt.

Während noch 1974 G.W. ROBINSON in seinem Artikel über strahlungslose Prozesse molekularer Elektronensysteme feststellt:
"However, it is not understood quantitatively why the effect

of external heavy atoms on the $S_1 \rightsquigarrow T_1$ crossing is so much greater than for $T_1 \rightsquigarrow S_0$ crossing" [146],
konnte in der vorliegenden Arbeit eindeutig die Bedeutung intermediärer Elektronenzustände - welche in einem S_1 - T_1-Intervall, nicht jedoch in einem T_1 - S_0-Intervall existieren können - für strahlungslose Interkombinationsprozesse aufgezeigt werden.

Die Entwicklung der theoretischen Grundlagen für die Anwendung von äußeren Schweratomeffekten in der Fluoreszenzanalyse geben damit die Möglichkeit, diese Technik allgemein auf verschiedenen Gebieten der Lumineszenzanalyse qualitativ und quantitativ anzuwenden.

X. LITERATURVERZEICHNIS

[1] G. HERZBERG

"Atomic Spectra and Atomic Structure",

Dover, New York, 1944; S. 135

[2] S.P. McGLYNN , T. AZUMI , M. KINOSHITA

Molecular Spectroscopy of "THE TRIPLET STATE",

Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey,

1969;

a) Kap. 1 b) Kap. 5 c) Kap. 7 d) S. 17

e) Kap. 8.5.

[3] A. JABLONSKI

Nature 131, 839 (1933)

[4] A. JABLONSKI

Z. Physik 94, 38 (1935)

[5] Th. FÖRSTER

Fluoreszenz organischer Verbindungen,

Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951;

a) § 38 b) §§ 39, 47 c) §§ 12, 26 d) § 12

e) § 44 f) §§ 32, 35 g) § 45 h) § 14

[6] M. KASHA

J. Chem. Phys. 20, 71 (1952)

[7] D.S. McCLURE

J. Chem. Phys. 17, 905 (1949)

[8] P. YUSTER , S.I. WEISSMAN
J. Chem. Phys. 17, 1182 (1949)

[9] D.F. EVANS
J. Chem. Soc. 1957, 1351; 1959, 2753; 1960, 1735

[10] B. SMALLER , E.C. AVERY , J.R. REMKO
J. Chem. Phys. 42, 2608 (1965)

[11] G.J. HOIJTINK
Mol. Phys. 3, 67 (1960)

[12] J.N. MURRELL
Mol. Phys. 3, 319 (1960)

[13] T. MEDINGER , F. WILKINSON
Trans. Faraday Soc. 61, 620, 3393 (1965)

[14] M. ZANDER
Z. analyt. Chem. 263, 19 (1973)

[15] F.L. PILAR
Elementary Quantum Chemistry
McGraw-Hill, Inc., New York 1968
Kap. 15.1

[16] J.B. BIRKS
Photophysics of Aromatic Molecules,
Wiley and Sons Ltd., London 1970

a) Kap 3.1 b) Kap. 3.7 c) S. 208 ff. d) S. 184
e) Kap. 6 f) S. 149 ff. g) S. 73 h) S. 228
i) S. 124 j) S. 70 k) S. 256 ff.

[17] M. KASHA
Radiation Research 2, 243 (1960)

[18] R.S. BECKER
Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence
Wiley and Sons, New York 1969
a) Kap. 8.3 b) Kap. 2 und 5

[19] M. KASHA
Disc. Faraday Soc. 9, 14 (1950)

[20] J. FRANCK , H. LEVI
Z. physikal. Chem. B 27, 409 (1935)

[21] G.W. ROBINSON , R.P. FROSCH
J. Chem. Phys. 37, 1962 (1962); 38, 1187 (1963)

[22] G.R. HUNT , E.F. McCOY , J.G. ROSS
Australian J. Chem. 15, 591 (1962)

[23] Th. FÖRSTER
Optische Anregung organischer Systeme,
2. Internationales Farbensymposium,
Verlag Chemie, Weinheim 1966; S. 509

[24] L. ZÜLICKE
Quantenchemie, Band 1,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
1973; Kap. 4

[25] E.U. CONDON , G.H. SHORTLEY,
The Theory of Aromatic Spectra,
Cambridge Univ. Pr. 1964; S. 34 ff.

[26] D.S. McCLURE , N.W. BLAKE , P.L. HANST
J. Chem. Phys. 22, 255 (1954)

[27] R.M. HOCHSTRASSER
Behaviour of Electrons in Atoms,
W.A. Benjamin, Inc., New York, 1964, S. 103

[28] J.N. MURRELL
The Theory of the Electronic Spectra of Organic
Molecules
Methuen & Co. Ltd., London 1963
a) p. 294 b) Kap. 2.1

[29] V.L. ERMOLAEV , K.K. SVITASHEV
Opt. Spectrosc. 7, 399 (1959)

[30] S.P. McGLYNN , M.J. REYNOLDS , G.W. DRAIGRE ,
N.D. CHRISTODOYLEAS
J. Phys. Chem. 66, 2499 (1962)

[31] E.L. NICHOLS , E. MERRITT
Physic. Rev. 30, 328 (1910); 31, 376 (1910); 31, 381 (1910)

[32] S.J. STRICKLER , R.A. BERG
J. Chem. Phys. 37, 814 (1962)

[33] J.B. BIRKS , D.J. DYSON
Proc. Roy. Soc. A 275, 135 (1963)

[34] I.B. BERLMAN
Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules
Academic Press, New York and London 1971, Kap. 1 u. 2

[35] H.F. HAMEKA , L.J. OoSTERHOFF
Mol. Phys. 1, 358 (1958)

[36] F. PERRIN
Comp. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 178, 1978, 2252 (1924)

[37] A. WELLER
Z. physik. Chem. Neue Folge 13, 335 (1957)

[38] J. PERRIN
2^{me} Conseil de chimie Solvay (1924);
Gauthier-Villars, Paris 1925, S. 322

[39] F. PERRIN

Ann. Physique 12, 69 (1929); 17, 283 (1932)

[40] Th. FÖRSTER

An. Phys. 2, 55 (1948)

[41] Th. FÖRSTER

Discuss. Faraday Soc. 27, 7 (1959)

[42] D. DEXTER

J. Chem. Phys. 21, 836 (1953)

[43] M. INOKUTI, F. HIRAYAMA

J. Chem. Phys. 43, 1978 (1965)

[44] Th. FÖRSTER

Z. Elektrochem. 64, 157 (1960)

[45] Th. FÖRSTER

Naturwiss. 33, 166 (1946)

[46] Th. FÖRSTER

Z. Naturforsch. 4a, 321 (1949)

[47] E. GAVIOLA

Z. Physik 35, 748 (1926)

[48] E. GAVIOLA

Ann. Physik 81, 681 (1926)

[49] L.A. TUMERMANN , W. SZYMANEWSKI
C.R. Akad. Sci. UdSSR 15, 323 (1937)

[50] J.B. BIRKS , I.H. MUNRO
in: Progress in Reaction Kinetics, Bd. 4,
hrsg. von G. PORTER
(Oxford, Pergamon Press, 1967), S. 239

[51] J.H. MALMBERG
Rev. Sci. Instr. 28, 1027 (1957)

[52] S.S. BRODY
Rev. Sci. Instr. 28, 1021 (1957)

[53] H. DREESKAMP , M. BURTON
Physic. Rev. Letters 2, 45 (1959)

[54] K. KRAMER
Z. Naturforsch. 21a, 1306 (1966)

[55] M. ZANDER
Phosphorimetry, Academic Press, New York und
London 1968
a) Kap. 3.2 b) S. 67; S. 97 ff. c) S. 78 ff.

[56] N.J. TURRO
Molecular Photochemistry
W.A. Benjamin, Inc.; New York 1965
a) Kap. 5.1 b) S. 72

[57] J.J. HERMANS , S. LEVINSON
J. opt. Soc. Am. 41, 460 (1951)

[58] W. SIEBRAND
J. Chem. Phys. 46, 440 (1967)

[59] W. SIEBRAND
J. Chem. Phys. 47, 2411 (1967)

[60] W. SIEBRAND
J. Chem. Phys. 44, 4055 (1966)

[61] W. SIEBRAND
The Triplett State
Cambridge University Press, 1967
S. 31 ff.

[62] J. FRANCK , H. SPONER
Victor Henri Commemorative Volume,
Desoer, Liège, S. 169 (1948)

[63] M. ZANDER
Dissertation Universität Münster 1956, S. 46 ff.

[64] E.L. WEHRY
in "FLUORESCENCE; Theory, Instrumentation and
Practice"
Hrsg. G.G. GUILBAULT
Marcel Dekker, Inc., New York 1967, S. 37 ff.

[65] R. PARISER

J. Chem. Phys. 24, 250 (1956)

[66] M.K. ORLOFF

J. Chem. Phys. 47, 235 (1967)

[67] S.D. COLSON , E.R. BERNSTEIN

J. Chem. Phys. 43, 2661 (1965)

[68] D.M. HANSON , G.W. ROBINSON

J. Chem. Phys. 43, 4174 (1965)

[69] R.E. KELLOGG

J. Chem. Phys. 44, 411 (1966)

[70] J.B. BIRKS

"Organic Molecular Photophysics", Vol. 1,

John Wiley & Sons, London 1973

a) S. 25 b) Kap. 4 c) S. 184 ff.

[71] H. DREESKAMP , E. KOCH , M. ZANDER

Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 1328 (1974)

[72] H.B. KLEVENS , J.R. PLATT

J. Chem. Phys. 17, 1470 (1949)

[73] J.R. PLATT

J. Chem. Phys. 17, 484 (1949)

[74] D.R. KEARNS
J. Chem. Phys. 36, 1608 (1962)

[75] G. PORTER , M.W. WINDSOR
Proc. Roy. Soc. A 245, 238 (1958)

[76] H. DREESKAMP , E. KOCH , M. ZANDER
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 1255 (1974)

[77] F. DÖRR
in "Optische Anregung organischer Systeme"
2. Internationales Farbensymposium,
Verlag Chemie, Weinheim 1966; S. 566

[78] M. ZANDER
Z. Naturforsch. 29a, 1520 (1974)

[79] E.J. BOWEN , J. SAHU
J. Phys. Chem. 63, 4 (1959)

[80] W.R. WARE , B.A. BALDWIN
J. Chem. Phys. 43, 1194 (1965)

[81] R.G. BENNETT , P.J. McCARTIN
J. Chem. Phys. 44, 1969 (1966)

[82] E.C. LIM , J.D. LAPOSA , J.M.H. YU
J. Mol. Spectr. 19, 412 (1966)

[83] B.R. HENRY , M. KASHA
Ann. Rev. Phys. Chem. 19, 161 (1968)

[84] J.P. BYRNE , E.F. McCOY , I.G. ROSS
Australian J. Chem. 18, 1589 (1965)

[85] K.F. FREED
Fortschr. chem. Forsch. 31, 105 (1972)

[86] V.G. KRISHNA , L. GOODMAN
J. Chem. Phys. 37, 912 (1962)

[87] M.A. EL-SAYED
Nature 197, 481 (1963)

[88] F. DÖRR
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 1214 (1974)

[89] F. DÖRR
Angew. Chem. 78, 457 (1966)

[90] E. DRENT , J. KOMMANDEUR
Chem. Phys. Lett. 8, 303 (1971)

[91] F. LONDON
Trans. Faraday Soc. 33, 8 (1937)

[92] H. MARGENAU
Rev. mod. Phys. 11, 1 (1939)

[93] H.A. STUART
"Die Struktur des freien Moleküls"
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, §§ 6 - 11

[94] G. BRIEGLEB
in "Zwischenmolekulare Kräfte"
Karlsruhe 1949

[95] R.C. WEAST
Handbook of Chemistry and Physics
53. Auflage 1972-1973, Kap. F-37

[96] R.S. BECKER , E. CHEN
J. Chem. Phys. 45, 2403 (1966)

[97] G.W. ROBINSON
J. Mol. Spectr. 6, 58 (1961)

[98] B. BRYAN , R. HENRY , M. KASHA
Ann. Rev. Phys. Chem. 19, 161 (1968)

[99] G.M. BADGER , B.J. CHRISTIE
J. chem. Soc. London 1956, 3438

[100] M. ZANDER , W.H. FRANKE
Chem. Ber. 97, 212 (1964)

[101] M. ZANDER
Chem. Ber. 97, 2695 (1964)

[102] M. ZANDER , W.H. FRANKE
Chem. Ber. 98, 588 (1965)

[103] J.B. BIRKS
"The Theorie and Practice of Scintillation Counting"
Pergamon Press, Oxford, 1964

[104] N. RIEHL , H. KALLMANN
"The Physics and Chemistry of Scintillators"
Verlag Karl Thiemig, München, 1966

[105] D.L. HORROCKS
"Organic Scintillators"
Gordon and Breach, New York, 1968

[106] KOCH-LIGHT Laboratories Ltd.
Colnbrook/England
Katalog KL 4, S. 505 ff. (1973)

[107] M. ZANDER
Z. Analyt. Chem. 226, 251 (1967)

[108] M.A. EL-SAYED
J. Chem. Phys. 38, 2834 (1963)

[109] A.R. HORROCKS , T. MEDINGER , F. WILKINSON
Photochem. Photobiol. 6, 21 (1967)

[110] A. KEARVELL , F. WILKINSON
J. phys. et phys.-chimique, numéro spécial 1970, S. 125

[111] E. VAN DER DONCKT , J.P. VAN BELLINGEN
Chem. Phys. Lett. 7, 630 (1970)

[112] B. STEVENS , L.E. MILLS
Chem. Phys. Lett. 15, 381 (1972)

[113] T.F. HUNTER , R.F. WYATT
Chem. Phys. Lett. 6, 221 (1970)

[114] S. SCHOOF
KFK-Bericht 1837, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, 1973

[115] G. HEINRICH , S. SCHOOF , H. GÜSTEN
J. Photochem. 3, 315 (1974/75)

[116] P.W. DANCKWORTT , J. EISENBRAND
Lumineszenzanalyse, Leipzig 1964

[117] H.D. SAUERLAND , M. ZANDER
Erdöl u. Kohle 25, 526 (1972)

[118] E. SAWICKI , T.R. HAUSER , T.W. STANLEY
Int. J. Air Poll. 2, 253 (1960)

[119] M. ZANDER
Erdöl u. Kohle 19, 278 (1966)

[120] B.L. VAN DUUREN , T.L. CHAN sowie W.J. McCARTHY
in "Spectro-chemical Methods of Analysis", Vol. 9,
edited by J.D. WINEFORDNER,
Wiley-Interscience, New York - London - Sydney -
Toronto, 1971, S. 378 ff. und S. 451 ff.

[121] M. ZANDER
Z. analyt. Chem. 229, 352 (1967)

[122] M. ZANDER
Erdöl u. Kohle 22, 81 (1969)

[123] H. DREESKAMP , E. KOCH , M. ZANDER
Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen
Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie,
23. - 25. Mai 1974, Kassel

[124] M. ZANDER
Chem. Ber. 107, 1406 (1974)

[125] Th. FÖRSTER , K. KASPER
Z. physik. Chem. N.F. 1, 275 (1954)

[126] Th. FÖRSTER , K. KASPER
Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.
59, 976 (1955)

[127] K. KASPER

Z. physik. Chem. N.F. 12, 52 (1957)

[128] B. STEVENS , E. HUTTON

Nature (London) 186, 1045 (1960)

[129] Th. FÖRSTER

Angew. Chem. 81, 364 (1969)

[130] Th. FÖRSTER

Pure App. Chem. 4, 121 (1962)

[131] A. MÜLLER

Habilitationsschrift Universität Stuttgart, 1970

[132] B. STEVENS , M.I. BAN

Trans. Faraday Soc. 60, 1515 (1964)

[133] J.B. BIRKS , A.A. KAZZAZ

Proc. Roy. Soc. A 304, 291 (1968)

[134] E.J. BOWEN

Adv. Photochem. 1, 32 (1963)

[135] H. DREESKAMP , E. KOCH , M. ZANDER

Chem. Phys. Lett. 31, 251 (1975)

[136] I.B. BERLMAN

J. Phys. Chem. 77, 562 (1973)

[137] S.I. WAWILOW

Z. Phys. 42, 311 (1927)

[138] C.A. PARKER

"Photoluminescence of Solutions",

Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1968

[139] B. NICKEL

Chem. Phys. Lett. 27, 84 (1974)

[140] M. HÖFERT

Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 306 (1968)

[141] J. FERGUSON , T. IREDALE , J.A. TAYLOR

J. Chem. Soc. London 1954, 3160

[142] J.B. BERLMAN

"Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules"

2. ed. Academic Press, New York 1971, S. 374

[143] A. TERENIN , V.L. ERMOLAEV

Trans. Faraday Soc. 52, 1042 (1956)

[144] Th. FÖRSTER

"Zwischenmolekularer Energieübergang in Lösungen und Kristallen"

Internationales Lumineszenz-Symposium München 1965; Verlag Karl Thiemig KG München, S. 1

[145] M. ZANDER , H. DREESKAMP , E. KOCH
Z. Naturforsch. 29a, 1518 (1974)

[146] G.W. ROBINSON
in "Excited States"
hrsg. von E.C. LIM ,
Academic Press, New York and London 1974
Vol. I, S. 1 ff.; Zitat S. 18

Liste der verwendeten Symbole

Zur besseren Übersicht sind hier die wichtigsten der in dieser Arbeit verwandten Symbole tabellarisch zusammengestellt.

F	Fluoreszenzintensität
F_o	Fluoreszenzintensität bei Abwesenheit von Löschsubstanzen
P_o	Phosphoreszenzintensität bei Abwesenheit von Löschmolekülen
λ [nm]	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Wellenzahl
ν [sec^{-1}]	Frequenz
t [sec, nsec]	Zeit
T [^oC, ^oK]	Temperatur
n	Brechungsindex
E	Extinktion
ϵ [l/Mol·cm]	molarer Extinktionskoeffizient
τ_F^o [nsec]	Abklingzeit des ersten angeregten Singlettzustandes S_1 bei Abwesenheit von Löschmolekülen
τ_F [nsec]	Abklingzeit des ersten angeregten Singlettzustandes
τ [nsec]	natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz (Lebensdauer des S_1-Zustandes bei Abwesenheit strahlungsloser Prozesse)
Φ_F^o	Quantenausbeute der Fluoreszenz in Abwesenheit von löschenden Molekülen
Φ_F	Quantenausbeute der Fluoreszenz bei Anwesenheit von Löschmolekülen

Φ_P^o		Quantenausbeute der Phosphoreszenz bei Abwesenheit von Löschsubstanzen
Φ_T^o		Quantenausbeute der Bildung von Molekülen im Triplett-Zustand bei Abwesenheit von Löschsubstanzen
k_f	[sec^{-1}]	Geschwindigkeitskonstante für den Prozeß der Fluoreszenzemission
k_{ic}	[sec^{-1}]	Geschwindigkeitskonstante für die innere Umwandlung von S_1 nach S_o
k_{isc}	[sec^{-1}]	Geschwindigkeitskonstante für den Singlett-Triplett-Übergang
k_d	[sec^{-1}]	Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desaktivierung des S_1-Zustandes bei Abwesenheit von Löschsubstanzen
k_q	[l/Mol·sec]	Geschwindigkeitskonstante für die Löschung der Fluoreszenz durch eine Löschsubstanz
E_a	[cm^{-1}]	Aktivierungsenergie
E_{isc}	[cm^{-1}]	Aktivierungsenergie für den Singlett-Triplett-Übergang
k_d^o	[sec^{-1}]	temperaturunabhängige strahlungslose Desaktivierungskonstante
k_d^1	[sec^{-1}]	temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante für den isoenergetischen Singlett-Triplett-Übergang
k	[erg/Grad]	BOLTZMANN-Konstante
v		Kernschwingungsterm
f		Oszillatorenstärke
N	[Mol^{-1}]	LOSCHMIDT'sche Zahl
$[Q]_H$	[Mol^{-1}]	Halbwertslöschkonzentration

Mein Lebenslauf

Am 20. Januar 1947 wurde ich in Horb a. Neckar geboren. Meine Eltern sind Franz Koch, Bundesbahnobersekretär, und Hildegard Koch, geb. Franke.

Schulbildung	Volksschule Ostrach/Hohenzollern Progymnasium Aulendorf (Mittlere Reife)
Berufsausbildung	Chemielaborantenlehre in der chem.-pharmazeut. Fabrik Dr. K. THOMAE, Biberach/Riß
Fortbildung	Berufsaufbauschule Biberach (Fachschulreife)
	Technische Oberschule Stuttgart Abitur im September 1967
Studium	Universität Stuttgart, Fachrichtung Chemie Immatrikulation im Wintersemester 1967/68 Vordiplom 1969 Diplom-Hauptprüfung 1970/71 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart bei Prof. Dr. Th. Förster Thema: "Über die Druckabhängigkeit der Fluoreszenz einiger organischer Systeme" 1972 - 75 Studium an der Ruhr-Universität Bochum

Von Oktober 1970 bis Mai 1973 war ich wissenschaftlicher Mitarbeiter am genannten Institut und mit den Aufgaben des vertieften physikalisch-chemischen Praktikums betraut.

Als Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft führte ich vom Mai 1972 bis November 1974 die vorliegende Arbeit am Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr durch. Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. H. Dreeskamp betreut.

Seit April 1975 arbeite ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Carolo Wilhelmina zu Braunschweig.